

# Hauptgruppen- und Übergangsmetallchalkogenide aus Lösung und Gasphase

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
-Dr. rer. nat.-

vorgelegt von:  
**M. Sc. Georg Bendt**

Fakultät für Chemie  
der  
Universität Duisburg Essen  
**Essen 2017**



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2012 bis September 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 10.02.2017

Gutachter:

Prof. Dr. Stephan Schulz

Prof. Dr. Volker Buck

Prof. Dr. Christoph Janiak

Vorsitzender:

Prof. Dr. Jochen Gutmann





# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Hauptgruppen- und Übergangsmetallchalkogenide aus Lösung und Gasphase“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

---

Essen, den 21.10.2016, Georg Bendt



„The stage is set, the curtain rises, we are ready to begin.“

*Sherlock Holmes, The Abominable Bride*

„Ich schreibe so lange,  
wie der Leser davon überzeugt ist,  
in der Hand eines erstklassigen Wahnsinnigen zu sein.“

*Stephen King*



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Struktur und Ziel der Arbeit</b>	<b>3</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen Teil I</b>	<b>7</b>
3.1. Thermoelektrischer Effekt . . . . .	7
3.2. Tetradymite . . . . .	11
3.3. Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	15
3.3.1. Nanodrahtwachstum . . . . .	19
3.4. Galliumoxid . . . . .	22
<b>4. Ergebnisse Teil I</b>	<b>25</b>
4.1. <i>Single-source</i> -Precursoren für MOCVD-Prozesse . . . . .	25
4.1.1. Entwicklung eines <i>single-source</i> -Precursors für $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	26
4.1.2. Entwicklung eines <i>single-source</i> -Precursors für $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	31
4.2. MOCVD-Wachstum epitaktischer Tetradymitfilme . . . . .	36
4.2.1. MOCVD-Wachstum epitaktischer $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme . . . . .	36
4.2.2. MOCVD-Wachstum epitaktischer $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme . . . . .	45
4.3. Heißwandepitaxie . . . . .	53
4.3.1. HWE-Wachstum von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten . . . . .	54
4.3.2. HWE-Wachstum von $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ -Schichten . . . . .	63
4.3.3. Wachstum und optische Eigenschaften von $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähten . . . . .	66
4.3.4. Wachstum und optische Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanodrähten . . . . .	72
4.4. MOCVD-Wachstum von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten . . . . .	76
<b>5. Theoretische Grundlagen Teil II</b>	<b>85</b>
5.1. Elektrochemische Wasserspaltung . . . . .	85
5.2. Spinelle . . . . .	87
5.3. Nanopartikelwachstum . . . . .	89
5.4. Bismutferrit $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	91
<b>6. Ergebnisse Teil II</b>	<b>93</b>
6.1. Entwicklung eines <i>single-source</i> -Precursors für Bismutferrit . . . . .	93
6.2. Synthese von sub-10 nm $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln . . . . .	101
6.2.1. Einfluss der Partikelgröße auf die elektrochemische Aktivität . . . . .	102
6.2.2. Einfluss der Substitution auf die elektrochemische Aktivität . . . . .	107

6.2.3. Substitution mit dreiwertigen Kationen . . . . .	116
6.2.4. Sulfidierung von Spinellnanopartikeln . . . . .	121
<b>7. Ergebnisse Teil III</b>	<b>133</b>
7.1. Reaktionsverhalten zyklischer und azyklischer Germylene und Stannylene gegenüber Dialkyldichalkogeniden . . . . .	133
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
8.1. Teil I: Gasphasenabscheidung . . . . .	145
8.2. Teil II: Nanopartikelsynthese . . . . .	148
8.3. Teil III: Molekülchemie . . . . .	150
<b>9. Methoden</b>	<b>151</b>
9.1. CVD-Reaktoren . . . . .	151
9.1.1. Analytik . . . . .	153
9.2. Elektronenmikroskopie <sup>[1]</sup> . . . . .	154
9.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	155
9.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	156
9.5. Röntgendiffraktometrie <sup>[2] [3]</sup> . . . . .	157
9.6. Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	158
9.7. Arbeitsmethoden . . . . .	159
9.8. Verwendete Chemikalien . . . . .	159
9.9. Synthesen . . . . .	160
9.9.1. Synthese von BiFeO <sub>3</sub> -Partikeln . . . . .	160
9.9.2. Synthese von CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Partikeln . . . . .	160
9.9.3. Allgemeine Synthesevorschrift für <b>1-6</b> . . . . .	161
9.9.4. Allgemeine Synthesevorschrift für <b>8-11</b> . . . . .	163
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
<b>A. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>179</b>
<b>B. Kristallographischer Anhang</b>	<b>181</b>
<b>C. Mössbauer-Parameter</b>	<b>193</b>
<b>D. Publikationen</b>	<b>195</b>
<b>E. Danksagung</b>	<b>197</b>







---

# 1. Einleitung

Die Materialwissenschaften besetzen als interdisziplinäres Forschungsfeld das Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik und den Ingenieurwissenschaften.<sup>1</sup> Das Ziel der Materialwissenschaften ist die Synthese, Charakterisierung und Optimierung neuer und bekannter Materialien mithilfe experimenteller und theoretischer Methoden. Dabei aufgestellte Struktur-Wirkungs-Beziehungen dienen als Ausgangspunkt weiterer Optimierungen. Durch den ständig steigenden weltweiten Energiebedarf und die zunehmende Hinwendung zu alternativen Energiequellen ist die Erforschung von Materialien für Energieapplikationen von zentraler Bedeutung für die Materialwissenschaften.

Dabei ist zu beachten, dass für die Abkehr von konventionellen, fossilen Brennstoffen wie Kohle, Erdgas und -öl nicht nur alternative Energiequellen notwendig sind, sondern auch die Methoden für die Erzeugung, Transport, Speicherung und die Nutzbarmachung für den Endverbraucher verändert werden müssen. Die Grundlagen der heute diskutierten Techniken sind bereits lange bekannt, konnten bislang jedoch aufgrund mangelnder Effizienz und Wirtschaftlichkeit nicht konkurrenzfähig eingesetzt werden. Als alternativer Energieträger wird Wasserstoff diskutiert, da dieser den Vorteil besitzt, im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen ohne die Emission von klimaschädlichen Produkten zu Wasser zu verbrennen. Wasserstoff wird bereits jetzt im industriellen Maßstab, im Wesentlichen für die Ammoniak-Synthese durch den Haber-Bosch-Prozess, produziert. Dabei wird Wasserstoff mithilfe der Dampfreformierung ausgehend von Erdgas und unter der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  erzeugt.

Eine alternative Herstellungsmethode ist die elektrolytische Wasserspaltung. Die theoretisch minimal notwendige Zellspannung für die Wasserspaltung beträgt 1.23 V, allerdings muss in der Praxis eine, um die so genannte Überspannung, höhere Zellspannung verwendet werden. Die Überspannung ist abhängig von dem verwendeten Elektrodenmaterial. Da der Wirkungsgrad eines Elektrolyseur mit zunehmender Zellspannung sinkt, ist die Entwicklung eines Elektrodenmaterials, das eine möglichst niedrige Überspannung ausweist, Gegenstand der aktuellen Forschung. Neben einer niedrigen Überspannung sollte ein guter Elektrokatalysator zudem eine hohe chemische Stabilität aufweisen und möglichst nicht auf den derzeit verwendeten Edelmetallen wie Platin basieren, um einen großflächigen Einsatz zu ermöglichen.<sup>[4]</sup>

Das Phänomen der Thermoelektrizität wurde erstmals 1821 durch *T. J. Seebeck* beob-

---

<sup>1</sup>Die hier getroffenen Auswahl ist nicht vollständige, so spielt z. B. die Biologie in einigen Bereichen eine große Rolle

achtet und ist damit ebenso wie die elektrochemische Wasserspaltung (*J. W. Ritter, 1800*) schon seit langer Zeit bekannt und erlaubt die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie und umgekehrt die Umwandlung von elektrischer in thermische Energie ohne die Verwendung von verlust- und verschleißbehafteten, mechanischen Bauelementen.<sup>[5]</sup> Da dieser Prozess jedoch sehr ineffizient ist und die für die Herstellung notwendigen Elemente (Pb, Bi, Sb, Te) vergleichsweise selten, kostspielig und in einigen Fällen auch toxisch sind, ist der Einsatz von thermoelektrischen Bauelementen bislang auf Spezialbereiche beschränkt. Ein bekanntes Beispiel sind Radionuklidbatterien, die mithilfe eines thermoelektrischen Generators die Zerfallswärme radioaktiver Elemente zur Erzeugung elektrischer Energie nutzen und im Wesentlichen in Raumsonden verwendet werden.<sup>[6]</sup>

Obwohl in den letzten 50 Jahren durch intensive Forschung bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Thermoelektrik gemacht wurden und insbesondere durch die Entwicklung neuartiger Materialien und die Nanostrukturierung eine deutliche Effizienzsteigerung thermoelektrischer Bauteile erreicht werden konnte, ist die Erzeugung größerer Energiemengen durch Thermoelektrika unwahrscheinlich. Besonders gut eignen sich diese jedoch für das Konzept des *energy harvestings*, der Nutzbarmachung kleiner Energiemengen, z. B. Abwärme oder auch Körperwärme, um kleine, oftmals autonome Bauelemente wie z. B. Sensoren, Detektoren und Sender mit elektrischer Energie zu versorgen.<sup>[7]</sup>

Obwohl  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aufgrund ihrer thermoelektrischen Eigenschaften schon lange intensiv untersucht wurden, rückten sie in den letzten Jahren erneut in den Fokus, da experimentell nachgewiesen werden konnte, dass diese Verbindungen zu der bislang kleinen Gruppe der topologischen Isolatoren zählen. Diese Materialien verhalten sich im Inneren wie Isolatoren, besitzen jedoch topologisch geschützte Oberflächenzustände, die den nahezu störungslosen Ladungstransport ermöglichen. Diese Materialgruppe wurden erst 2005 von *Kane*<sup>[8]</sup> und *Zhang*<sup>[9]</sup> theoretisch vorausgesagt und 2007 von der Arbeitsgruppe um *Molenkamp*<sup>[10]</sup> experimentell nachgewiesen und stellt möglicherweise die Grundlage für neuartige elektronische Bauteile der Spintronik dar, die neben der Ladung auch den Spin von Elektronen zur Informationsverarbeitung nutzen. Die Herstellung topologischer Isolatoren wird durch die Tatsache erschwert, dass diese sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Defekten reagieren, zu deren Bildung die Tetradymite eine ausgeprägte Neigung zeigen.

---

## 2. Struktur und Ziel der Arbeit

Die hier vorliegende Arbeit ist in drei Teile unterteilt, in denen die unterschiedlichen Themenkomplexe Gasphasenabscheidung, Nanopartikelsynthese und Molekülchemie unabhängig voneinander behandelt werden. Die ersten beiden Teile bestehen aus jeweils einem theoretischen und einem experimentellen Teil. Da der dritte, molekülchemische Teil nur einen kleinen Teil dieser Arbeit ausmacht, wurde dort auf diese Trennung verzichtet. Der experimentelle Teil wird jeweils von einer Literaturübersicht eingeleitet, um den aktuellen Stand der Forschung wiederzugeben.

Teil **I** beschäftigt sich mit der Gasphasensynthese von  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  mittels chemischer und physikalischer Gasphasenabscheidung und dem Wachstum von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten in einem MOCVD-Prozess. Dazu sollten die thermischen Eigenschaften der *single-source*-Precursoren  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  und  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  sowie der *multiple-source*-Precursoren  $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Et}_3\text{Bi}$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  untersucht und in MOCVD-Prozessen getestet werden. Parallel sollte die Abscheidung epitaktischer  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme in einem HWE-Prozess getestet werden. Ziel dieses Teils ist die Optimierung der vorgestellten CVD- und HWE-Prozesse und die Erzeugung und Charakterisierung stöchiometrischer und glatter Tetradymitfilme sowie die Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Zudem sollten die Photolumineszeigenschaften der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten untersucht werden.

Teil **II** beschäftigt sich mit der nasschemischen Synthese von sub-10 nm eisenbasierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Spinellen durch die Thermolyse von Metallacetylacetonaten in Oleylamin sowie der Substitution von Kobalt und Eisenatomen innerhalb des Spinellgitters durch Übergangsmetalle. Das Ziel dieses Teils ist es, den Einfluss der Partikelgröße und der chemischen Zusammensetzung verschieden substituierter Spinelle auf die Eignung als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion zu untersuchen. Zudem sollte versucht werden, Spinellnanopartikel in einer Sulfidierungsreaktion *in-situ* in die entsprechenden Thiospinelle zu überführen.

Des Weiteren sollte die Eignung der heterobimetallischen Komplexe **1** und **2** als *single-source*-Precursoren für die Synthese von  $\text{BiFeO}_3$ -Partikeln untersucht werden.

In Teil **III** wird das Reaktionsverhalten von Germylenen und Stannylenen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  gegenüber Diethyldichalkogeniden  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) untersucht. Die Reaktionsprodukte sollten NMR-spektros-

kopisch charakterisiert und ihre Festkörperstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

Die wichtigsten Ergebnisse werden in Kapitel **8** zusammengefasst.

In Kapitel **9** werden die wichtigsten analytischen Methoden sowie die verwendeten Reaktoren für die Gasphasenabscheidungen vorgestellt. In diesem Kapitel werden auch die durchgeführten Synthesen beschrieben.

# Teil I

## Gasphasenabscheidung

„The most basic analysis of a chemical vapor deposition reactor  
goes something like:  
gas in, film out.“

*Daniel M. Dobkin, Principles of Chemical Vapor Deposition*



---

## 3. Theoretische Grundlagen Teil I

### 3.1. Thermoelektrischer Effekt

Thermoelektrizität beschreibt das Phänomen der Umwandlung von thermischer in elektrische Energie sowie den umgekehrten Fall, der Umwandlung von elektrischer in thermische Energie.<sup>[11]</sup> Die Umwandlung erfolgt dabei direkt, also ohne zwischengeschaltete Stufen, und ermöglicht so zum Beispiel die Erzeugung elektrischen Stroms ohne Verwendung einer mechanischen und damit verschleißanfälligen Komponente. Obwohl die Thematik zum Gegenstand intensiver Forschungsarbeit geworden ist, beschränkt sich bislang der Einsatz solcher auf Thermoelektrizität basierender Systeme auf einige Nischenanwendungen, da die Umwandlungseffizienzen der zur Verfügung stehenden Materialien sehr niedrig sind.<sup>[11]</sup>

Die Thermoelektrizität basiert im Wesentlichen auf drei verschiedenen Effekten: dem Seebeck-Effekt, dem Peltier-Effekt sowie dem Thomson-Effekt. Wird an einer Leiterschleife aus einem Metall oder einem Halbleiter eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  angelegt, kann zwischen den Kontakten eine elektrische Spannung  $U_{Seebeck}$  gemessen werden. Die gemessene Spannung ist proportional zum angelegten Temperaturgradienten. Der Proportionalitätsfaktor wird als Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  bezeichnet und ist eine materialspezifische Konstante. Wird stattdessen eine Leiterschleife aus zwei verschiedenen Materialien verwendet, ergibt sich der relative Seebeck-Koeffizient  $\alpha_{12}$  aus der Differenz der Seebeck-Koeffizienten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der einzelnen Materialien.<sup>[12]</sup>

$$U_{Seebeck} = (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \Delta T = \alpha_{12} \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

Gemäß Gleichung (3.1) ist die gemessene Seebeckspannung besonders hoch, wenn Materialien verwendet werden, die Seebeck-Koeffizienten mit entgegengesetztem Vorzeichen besitzen, wie zum Beispiel eine Kombination aus einem  $p$ - und einem  $n$ -dotierten Halbleiter<sup>1</sup>. Die Umkehrung des Seebeck-Effekts, die Erzeugung eines Temperaturgradienten infolge eines Stromflusses, wurde 1834 von *J. Peltier* beobachtet. Fließt ein elektrischer Gleichstrom  $I$  durch eine Leiterschleife aus zwei unterschiedlichen thermoelektrischen Materialien, erwärmt sich eine Seite des Thermopaars, während sich die andere Seite abkühlt. Der Wärmestrom  $Q_{Peltier}$  ist proportional zum Strom  $I$  mit dem Peltier-Koeffizienten  $\pi$ , einer materialspezifischen Konstante, als Proportionali-

---

<sup>1</sup> $n$ -dotierte Halbleiter besitzen einen negativen Seebeck-Koeffizienten,  $p$ -dotierte Halbleiter einen positiven Seebeck-Koeffizienten.

tätsfaktor. Der Zusammenhang ist in Gleichung (3.2) beschrieben.

$$Q_{Peltier} = (\pi_2 - \pi_1) \cdot I = \pi_{12} \cdot I \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.1 ist schematisch der Aufbau von thermoelektrischen Elementen als Generator (links) und Peltier-Element (rechts) dargestellt. Solche thermoelektrischen Elemente besteht immer aus einem  $n$ - und einem  $p$ -leitenden Material.

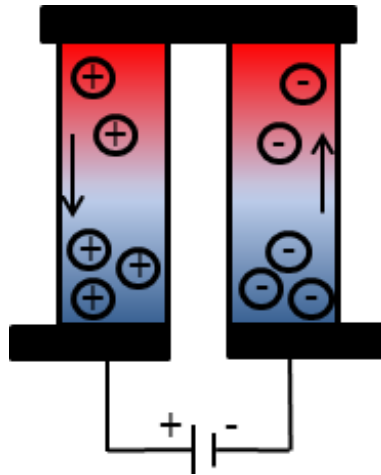


Abb. 3.1.: Aufbau eines thermoelektrischen Elements.<sup>[12]</sup>

Um die Ursache der Seebeckspannung zu beschreiben, kann das Modell des freien Elektronengases in Metallen herangezogen werden. Wird an einem Metall ein Temperaturgradient angelegt, so besitzen die Elektronen an der heißen Seite eine höhere kinetische Energie als die der kalten Seite und besetzen daher höhere Energieniveaus. Die energetisch niedriger liegenden Niveaus werden durch energiearme Elektronen von der kalten Seite besetzt. Infolge der inhomogenen Verteilung der Ladungsträger kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Spannung zwischen beiden Seiten.<sup>[13]</sup>

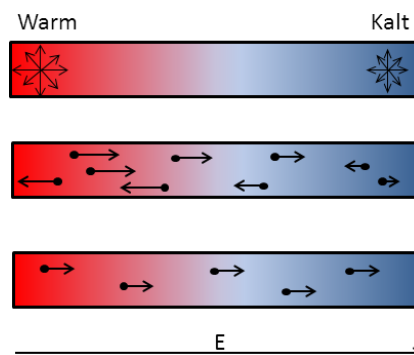


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung der Entstehung der Thermospannung.<sup>[13]</sup>



Um den Peltier-Effekt zu erklären, muss die Kontaktstelle zweier leitfähiger Materialien, die sich in der energetischen Lage ihrer Fermi-Niveaus unterscheiden, betrachtet werden. Wird durch das Anlegen einer externen Spannungsquelle ein Stromfluss durch die Kontaktstelle erzwungen, müssen die Ladungsträger für den Übergang von einem energetisch niedrigeren Niveau in ein höher gelegenes Niveau Energie aus der Umgebung aufnehmen, sodass es zur Abkühlung des Materials kommt. Gleichzeitig geben Ladungsträger beim Übergang von einem hohen Niveau in ein tiefer gelegenes Niveau Energie an die Umgebung ab, sodass sich das Material erwärmt.<sup>[12]</sup>

Neben dem Seebeck- und dem Peltier-Effekt existiert noch ein dritter thermoelektrischer Effekt, der sogenannte Thomson-Effekt. Dieser Effekt beschreibt das Phänomen, dass ein stromdurchflossener Leiter, an dem ein Temperaturgradient  $\Delta T$  anliegt, in der Lage ist, eine größere Wärmemenge zu transportieren, als es aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Materials zu erwarten wäre. Da dieser Effekt jedoch im Vergleich zum Peltier-Effekt sehr klein ist und zudem durch die Erwärmung des stromdurchflossenen Leiters aufgrund seines Widerstands überlagert wird, kann der Thomson-Effekt in der Regel vernachlässigt werden.<sup>[12]</sup>

Die Klassifizierung thermoelektrischer Materialien anhand ihrer Leistungsfähigkeit erfolgt über die materialspezifische Gütezahl  $ZT$ . Diese dimensionslose Gütezahl ist abhängig von dem Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Materials. Der Wirkungsgrad thermoelektrischer Materialien ist direkt abhängig von dem anliegenden Temperaturgradienten und dem  $ZT$ -Wert.<sup>2</sup>

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (3.3)$$

Aus Gleichung (3.3) lassen sich folgende Anforderungen an das Material ableiten: Es muss einen hohen Seebeck-Koeffizienten und eine hohe elektrische Leitfähigkeit, gleichzeitig aber eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen. Diese Parameter sind stark von der Temperatur und der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Der Wärmetransport in Festkörpern kann sowohl durch Elektronen als auch durch Phononen erfolgen. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit  $\lambda_{ges}$  setzt sich somit aus der Summe der Einzelbeiträge  $\lambda_{el}$  und  $\lambda_{ph}$  zusammen. In Metallen erfolgt der Wärmetransport über freie Elektronen und sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die elektrische Leitfähigkeit steigen mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration gemäß dem Wiedemann-Franz-Gesetz an. Isolatoren besitzen aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration einen hohen Seebeck-Koeffizienten und eine geringe elektrische Leitfähigkeit, gleichzeitig tragen aus-

---

<sup>2</sup>Kommerziell verwendete Materialien besitzen einen  $ZT$ -Wert von ca. 0.8 und erzielen einen Wirkungsgrad von 5-6 %.

schließlich Phononen zum Wärmetransport bei. Für Metalle und Isolatoren folgt daraus ein niedriger ZT-Wert.

Für Halbleiter tragen sowohl Phononen als auch Elektronen zum Wärmetransport bei. Da der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitfähigkeit nicht an die elektrische Leitfähigkeit gekoppelt ist, kann für Halbleiter die Wärmeleitfähigkeit reduziert werden. Für Ladungsträgerdichten, wie sie in hochdotierten Halbleitern gefunden werden, ergibt sich aufgrund der günstigen Werte für die Seebeck-Koeffizienten, der geringen Wärmeleitfähigkeit und der hohen elektrischen Leitfähigkeit ein Maximum im ZT-Wert.

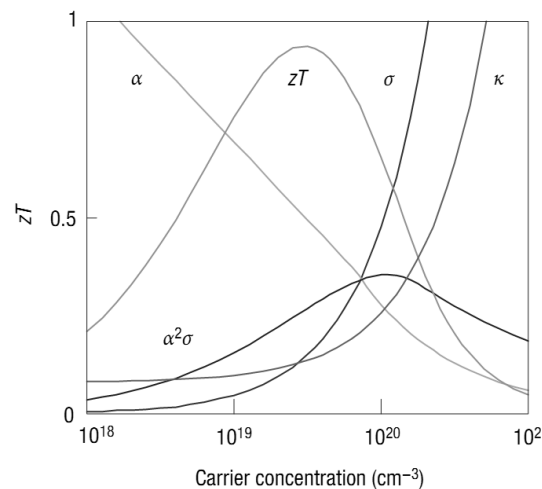


Abb. 3.3.: Abhängigkeit der thermoelektrischen Gütezahl ZT von der Ladungsträgerkonzentration.<sup>[14]</sup>

Derzeit werden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt, um möglichst hohe ZT-Werte zu erreichen: die Synthese neuer, komplexer Materialien und die Nanostrukturierung bereits bekannter Materialien. Wesentliches Ziel ist dabei ein Material mit einer möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit zu entwickeln.

Ein wichtiges Element bei der Suche nach neuen thermoelektrischen Materialien stellt das PGEC-Konzept (*engl.: phonon glass electron crystal*) von Slack dar.<sup>[12]</sup> Demnach muss das ideale Material die schlechte Wärmeleitfähigkeit eines Glases mit der guten elektrischen Leitfähigkeit eines Kristalls in sich vereinen. Beispiele für solche Materialien sind Clathrate und Skutterudite. Diese Materialien bilden käfigartige Hohlräume aus, die mit schwach gebundenen und daher beweglichen („klappernden“) Atomen gefüllt sind. Diese Atome gelten als wirkungsvolle Phononenstreuer und ermöglichen eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters.<sup>[11]</sup>

Das Konzept der Nanostrukturierung zielt ebenfalls auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Durch die Verwendung von Nanopunkten in einer Matrix oder durch den Aufbau von Übergittern werden Zentren geschaffen, an denen Phononen mit hoher freier

Weglänge wirkungsvoll gestreut werden, während Elektronen mit niedriger freier Weglänge, die ohnehin häufig gestreut werden, kaum negativ beeinflusst werden. Darunter fallen beispielsweise die von *Venkatasubramanian et al.* vorgestellten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Übergitterstrukturen mit Schichtdicken von wenigen Nanometern. Die Arbeitsgruppe berichtete von einem äußerst hohen  $\text{ZT} = 2.4$ , allerdings wurden diese Ergebnisse kontrovers diskutiert. Unter anderem konnte gezeigt werden, dass solche Strukturen unter den angegebenen Bedingungen nicht stabil sind.<sup>[15]</sup>

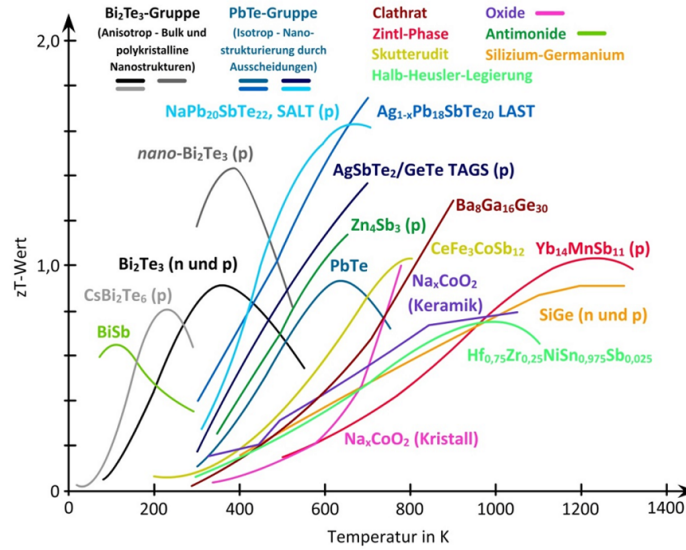


Abb. 3.4.: Übersicht verschiedener thermoelektrischer Materialien.<sup>[11]</sup>

Abbildung 3.4 zeigt eine Übersicht verschiedener thermoelektrischer Materialien sowie deren  $\text{ZT}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Zu den besten Materialien nahe Raumtemperatur zählt  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , während bei höheren Temperaturen die Telluride  $\text{PbTe}$  und das quaternäre Blei-Antimon-Silber-Tellurid  $\text{LAST}$  geeignete Materialien sind. Für sehr hohe Temperaturen eignen sich oxidische Materialien und der Mischkristall  $\text{SiGe}$ .

## 3.2. Tetradymite

Die binären Gruppe V/VI-Halbleiter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sowie der Mischkristall  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ) sind Vertreter der Familie der Tetradymite. Sie kristallisieren in der trigonalen Elementarzelle (Raumgruppe  $R\bar{3}$ ). Für die Beschreibung der Kristallstruktur von Tetradymiten wird häufig die hexagonale Darstellung  $R\bar{3}m:H$  verwendet. Die Gitterparametern betragen  $a_{\text{hex}} = 4.264 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{hex}} = 30.458 \text{ \AA}$  für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sowie  $a_{\text{hex}} = 4.386 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{hex}} = 30.497 \text{ \AA}$  für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Die Kristallstruktur wird durch eine dichteste Packung von Telluratomen senkrecht zur  $c$ -Achse der hexagonalen Elementarzelle aufgebaut, entsprechend einer Stapelfolge  $chh$  in der Notation nach *Jagodzinski*. Die Metallatome besetzen die Oktaederlücken mit Ausnahme der jeweils dritten Lage aus  $\text{Te}_6$ -Oktaedern. Daraus ergibt sich die Stapelfolge  $A\gamma B\Box A\gamma B\alpha C\Box B\alpha C\beta A\Box C\beta$  mit Doppellagen aus kantenverbrückten  $\text{Bi}(\text{Sb})\text{Te}_6$ -Oktaedern, die als Quintuple bezeichnet werden, da sie aus fünf Atomlagen mit der Sequenz  $\text{Te}^1\text{--Bi}(\text{Sb})\text{--Te}^2\text{--Bi}(\text{Sb})\text{--Te}^1$  bestehen. Drei Quintuple, die entlang der  $c$ -Achse durch schwache *van-der-Waals*-Kräfte über die  $\text{Te}^1$ -Atome verbunden sind, bilden die Elementarzelle. Der Abstand zwischen zwei Quintuple, der *van-der-Waals*-Lücke, beträgt 3.63 Å für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bzw. 3.74 Å für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Die Bindungssituation innerhalb des Quintuples sind kovalent-ionischer Natur mit den Bindungsabständen  $\text{Te}^1\text{--Bi} = 3.07$  Å und  $\text{Te}^2\text{--Bi} = 3.25$  Å sowie  $\text{Te}^1\text{--Sb} = 2.98$  Å und  $\text{Te}^2\text{--Sb} = 3.17$  Å.

Die Kristallstruktur führt zu einem ausgeprägtem anisotropen Verhalten der Telluride. So lassen sich Kristalle besonders leicht senkrecht zur  $c$ -Achse spalten. Die elektrische Leitfähigkeit ist ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit entlang der Basalfläche senkrecht zur  $c$ -Achse deutlich bevorzugt im Vergleich zu der Leitfähigkeit parallel zur  $c$ -Achse.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigen aufgrund der geringen Unterschiede der Elektronegativitäten von Bi ( $\chi = 1.9$ ) Sb ( $\chi = 2.05$ ) und Te ( $\chi = 2.10$ )<sup>1</sup> nur eine geringfügige Polarisierung der Bindungen und daher eine große Neigung zur Ausbildung von *antisite*-Defekten, der Besetzung von Tellurpositionen durch Pnictogenatome und *vice versa*. Besetzt ein Pnictogenatom eine Tellurposition, wird ein  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ -Defekt und ein Defektelektron erzeugt, das Material wird  $p$ -leitend. Wird dagegen eine Pnictogenposition von einem Telluratom besetzt, wird ein  $\text{Te}_{\text{Bi}}$ -Defekt und ein Elektron erzeugt, das Material wird  $n$ -leitend.

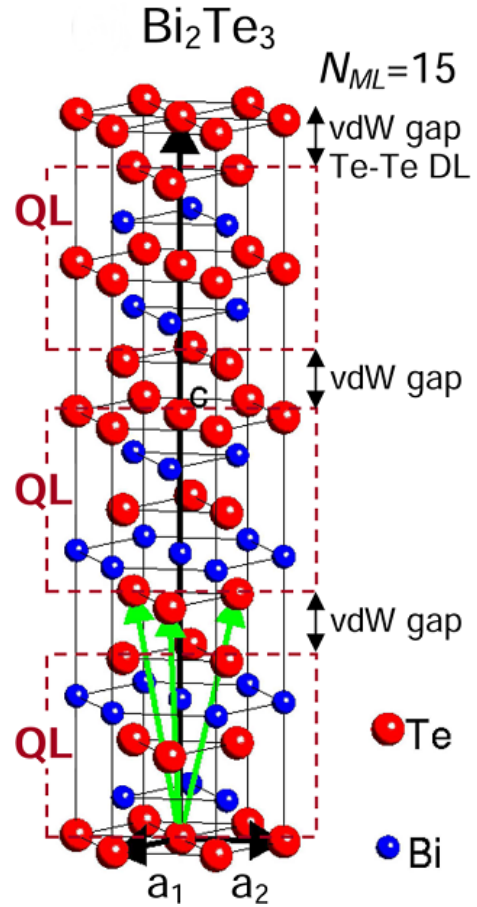


Abb. 3.5.: Elementarzelle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . [16]

<sup>1</sup>Pauling-Skala

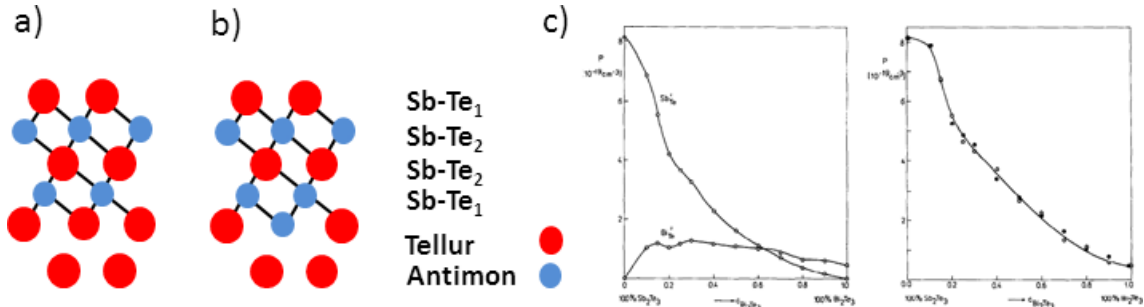
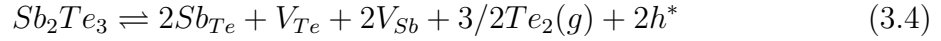


Abb. 3.6.: Idealer  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristall (A),  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit *antisite*-Defekt (B)<sup>[17]</sup>; Abhängigkeit der Defektkonzentration in  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  vom Substitutionsgrad  $x$  (c).<sup>[18]</sup>

Die Energie zur Erzeugung eines *antisite*-Defekts beträgt 0.35 eV für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und 0.5 eV für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .<sup>[18]</sup> Die Bildung von *antisite*-Defekten ist stark von den Synthesebedingungen abhängig und beeinflusst maßgeblich die Ladungsträgerkonzentration in den Materialien und damit ihre Eignung als Thermoelektrika. Während  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nur *p*-dotiert vorkommt, kann  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in Abhängigkeit von der Tellurkonzentration bei der Herstellung sowohl *p*- als auch *n*-dotiert erhalten werden.

Neben der ausgeprägten Neigung zur Bildung von Defekten erschwert die Bildung von Sandwichstrukturen der Zusammensetzung  $(\text{E}_2)_m(\text{E}_2\text{Te}_3)_n$  ( $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) die Synthese von thermoelektrisch hochwertigen Materialien.<sup>[19][20]</sup> Bei dem Aufbau dieser Strukturen werden  $\text{E}_2$ -Lagen zwischen die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Quintuple geschoben. Für Bismut ist diese Serie von größerer Bedeutung und tritt vereinzelt auch in der Natur in der Form der Mineralien Tsumoit  $\text{BiTe}$ , Pilsenit  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  und Hedleyit  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  auf. In Abbildung 3.7 ist die Abhängigkeit des Seebeckkoeffizienten gegen den Tellurgehalt im System  $(\text{E}_2)_m(\text{E}_2\text{Te}_3)_n$  ( $\text{E} = \text{Bi}$  (a) und  $\text{Sb}$  (b)) gezeigt. Tellurarme Mitglieder weisen in beiden Systemen aufgrund ihres metallischen Charakters niedrige Seebeck-Koeffizienten auf, während dieser nahe der idealen Stöchiometrie für  $\text{E}_2\text{Te}_3$  stark ansteigt. Das pseudobinäre System  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bildet eine lückenlose Mischkristallreihe mit der Zusammensetzung  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ . Die Transporteigenschaften sind stark von  $x$  abhängig. *n*-dotiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $x = 0$ ) zeigt einen Seebeck-Koeffizient von  $\alpha = -170 \mu\text{V K}^{-1}$ . Mit steigendem  $x$  fällt  $\alpha$  zunächst auf  $-200 \mu\text{V K}^{-1}$  ab, um dann sprunghaft auf ein Maximalwert von  $250 \mu\text{V K}^{-1}$  ( $x = 0.6$ ) anzusteigen. *p*-dotiertes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $x = 1$ ) zeigt einen geringeren Seebeck-Koeffizient von  $\alpha = 100 \mu\text{V K}^{-1}$ .

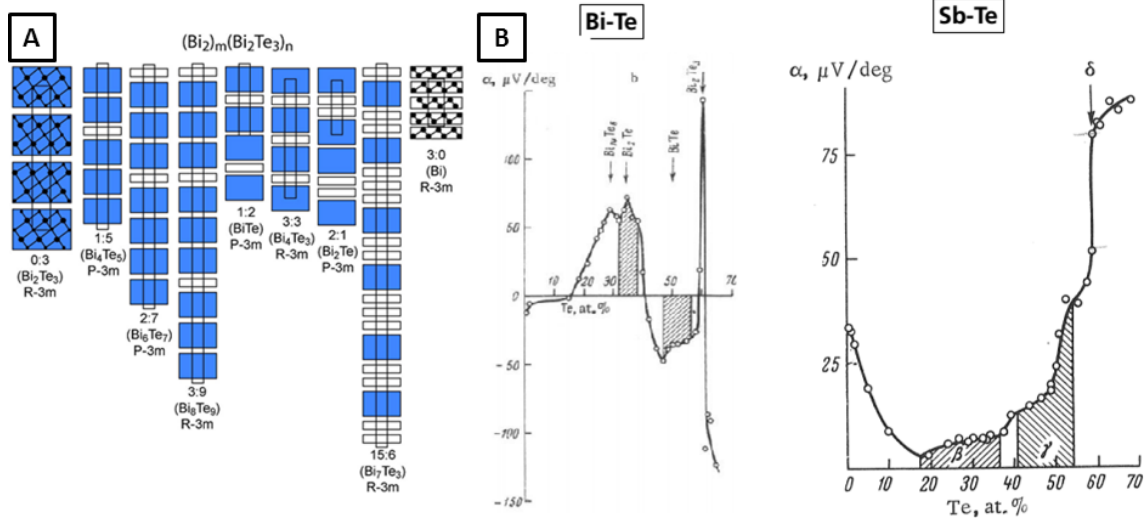


Abb. 3.7.: Schematischer Aufbau der (Sb/Bi)-Te-Sandwichstrukturen (A),<sup>[21]</sup> Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Zusammensetzung (B).<sup>[22]</sup>

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt ein Minimum bei ( $x = 0.6$ ), verursacht durch die Kompensation der Ladungsträger beim Übergang vom  $n$  hin zum  $p$ -leitenden Zustand. Die thermische Leitfähigkeit zeigt für die gleiche Zusammensetzung ein Maximum. Werden diese Transporteigenschaften zum ZT-Wert zusammengefasst, zeigt der Verlauf zunächst ein Maximum bei niedrigem Antimongehalt ( $x = 0.1$ ) und ein weiteres Maximum bei  $x = 0.7$ , während bei  $x = 0.5$  ein Minimum erreicht wird.

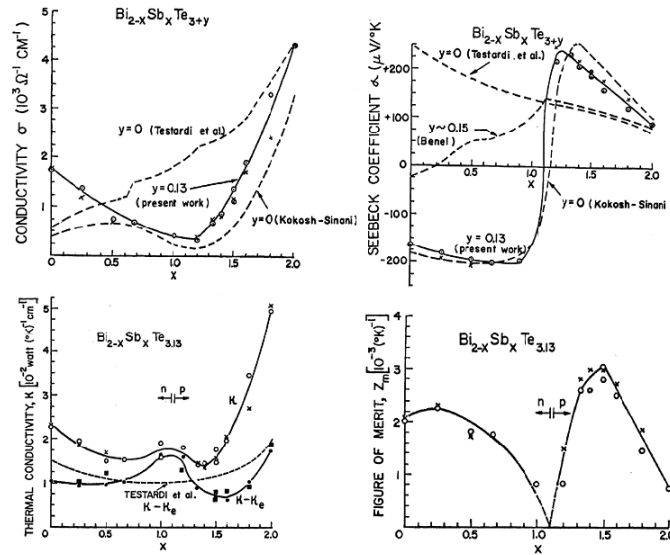


Abb. 3.8.: Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung.<sup>[23]</sup>

### 3.3. Chemische Gasphasenabscheidung

Bei Prozessen zur Materialabscheidung aus der Gasphase an einer Substratoberfläche wird zwischen Verfahren unterschieden, die chemische Reaktionen beinhalten (CVD, *chemical vapor deposition*) oder auf physikalischen Effekten beruhen (PVD, *physical vapor deposition*). Kernprozess der chemischen Gasphasenabscheidung ist die Zersetzung von Molekülen, den so genannten Precursoren, auf heißen Oberflächen. Inzwischen existiert eine Vielzahl von Varianten des CVD-Prozesses, die sich in dem verwendeten Arbeitsdruck und -temperatur, der Reaktorgeometrie und den eingesetzten Precursoren unterscheiden. In der Praxis liegt der Arbeitsdruck der verwendeten Reaktoren zwischen Atmosphärendruck (AP-CVD, *atmospheric pressure CVD*) und Hochvakuumbedingungen (LP-CVD, *low pressure CVD*). Der höhere apparative Aufwand, den das Arbeiten im Vakuum erfordert, wird durch eine erhöhte Kontrolle über die Gasphasenzusammensetzung kompensiert. Aufgrund der höheren freien Weglänge der Precursormoleküle werden Gasphasenreaktionen unterdrückt. Die notwendige Energie zur Zersetzung des Precursors wird in der Regel thermisch zugeführt. In einigen Fällen wird ein Plasma (PL-CVD, *plasma assisted CVD*) oder Licht (LA-CVD, *laser assisted CVD*) verwendet. [24] [25] [26]

Hinsichtlich der verwendeten Reaktoren unterscheidet man zwischen Heißwand- und Kaltwandreaktoren. Während bei Heißwandreaktoren der komplette Reaktorraum beheizt wird, beschränken Kaltwandreaktoren die beheizte Fläche auf das Substrat und unterbinden so zusätzliche Materialabscheidungen auf der Reaktorwand.

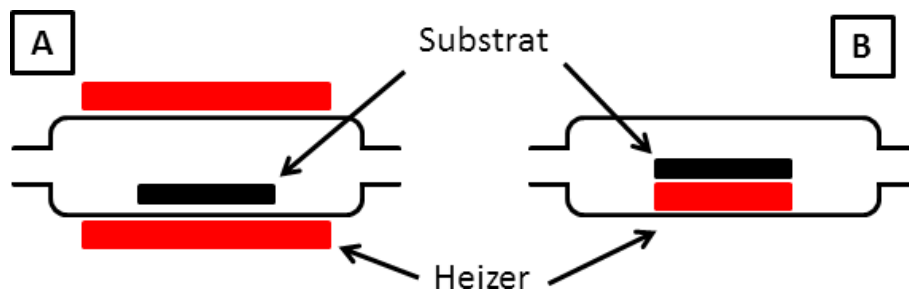


Abb. 3.9.: Heißwandreaktor (A), Kaltwandreaktor (B)

Eine wichtige Unterart ist der MOCVD-Prozess (*metal organic CVD*). Dieser beruht auf dem Einsatz von metallorganischen Verbindungen als Precursoren und wurde erstmalig 1968 von *Manasevit* zur Synthese von GaAs beschrieben. [27]

Metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Metallalkyle, -aryle, -carbonyle und -cyclopentadienyle sind oft im Gegensatz zu den „klassischen“ CVD-Precursoren wie Halogenide, Hydride und Oxide kinetisch labil und können somit bei vergleichsweise

niedrigen und substratschonenden Temperaturen zersetzt werden. Gleichzeitig besitzen die verwendeten Substanzen einen hohen Dampfdruck und können daher effektiv in die Gasphase überführt werden.

Der MOCVD-Prozess besteht aus einer Abfolge von mehreren Einzelschritten; der Gesamtvorgang ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Bei der Beschreibung des Prozesses müssen neben der eigentlichen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen auch Transport- und Sorptionsphänomene berücksichtigt werden.<sup>[28]</sup>

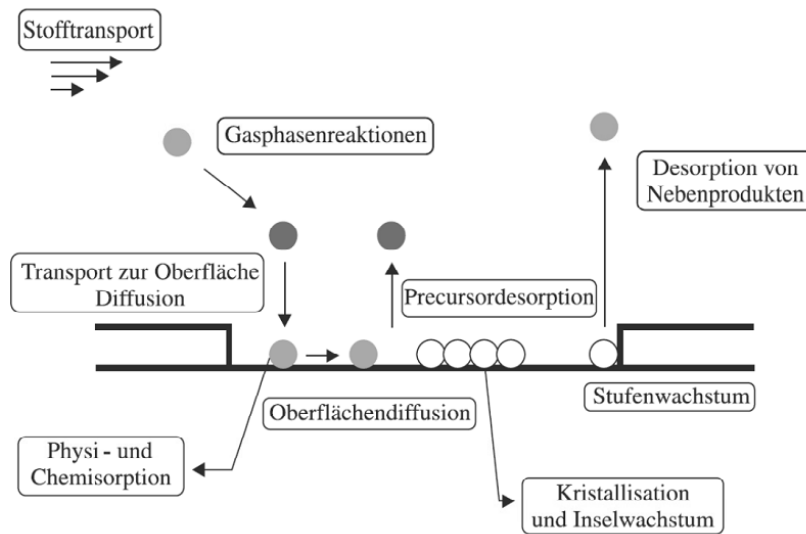


Abb. 3.10.: Elementarprozesse der CVD.<sup>[28]</sup>

In einem ersten Schritt muss der Precursor, falls dieser nicht bereits gasförmig vorliegt, in die Gasphase überführt werden. Die dabei verwendeten Verfahren orientieren sich an den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Precursoren. Während Feststoffe in der Regel sublimiert werden, verwendet man bei Flüssigkeiten Dampfdrucksättiger, so genannte *Bubblers*. Dabei wird ein Trägergasstrom mit dem Precursor beladen, indem dieser durch die Flüssigkeit geleitet wird. Aufgrund des temperaturabhängigen Dampfdruckes kann der Precursorfluss durch eine Temperierung des *Bubblers* kontrolliert und stabilisiert werden. Anschließend wird der gasförmige Precursor aus dem Vorratsbehälter in den Reaktorraum transportiert. Während des Transports muss das Kondensieren des Precursors verhindert werden. Gleichzeitig müssen Gasphasenreaktionen unterdrückt werden, die zur teilweisen oder vollständigen Zersetzung der Vorstufenmoleküle führen. Diese Reaktionen finden vor allem bei hohen Temperaturen statt und beeinflussen entscheidend die Gasphasenzusammensetzung.

Der Transport des Precursors in den Reaktor erfolgt durch Konvektion. Eine Aussage über den Strömungszustand erlaubt die dimensionslose Reynoldszahl  $Re$ . Unter CVD-



üblichen Bedingungen ist  $Re < 1000$ , sodass die Strömung laminar ist.<sup>3</sup> Der Druckgradient zwischen Reaktoreinlass und Rektorauslass verursacht den Stofftransport über das geheizte Substrat. Direkt über dem Substrat wird die Strömung vollständig abgebremst, sodass es zur Ausbildung einer Grenzschicht (*boundary layer*) kommt. Die Dicke dieser Schicht nimmt dabei mit steigender Lineargeschwindigkeit des Gasstroms ab. Ein Konzentrationsgradient zwischen der Kernströmung und der Substratoberfläche verursacht den Precursortransport durch die Grenzschicht mittels Diffusion.<sup>[29]</sup>

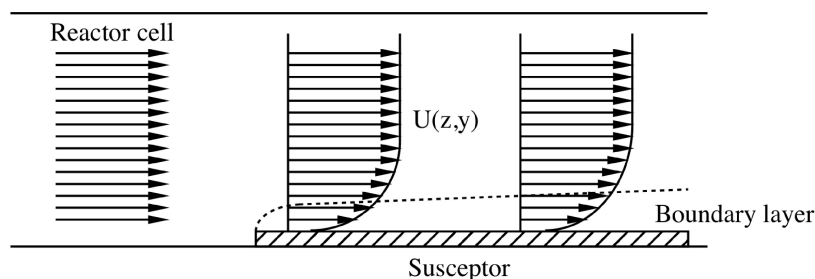


Abb. 3.11.: Elentwicklung der *boundary layer* oberhalb des Substratheizers.<sup>[30]</sup>

Während ein Teil der auf die Substratoberfläche auftreffenden Moleküle sofort reflektiert wird, werden andere Precursormoleküle bzw. der Precursorfragmente adsorbiert. Je nach Bindungssituation des Moleküls an die Oberfläche kann hier zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden. Anschließend kommt es zum Zerfall des Precursors und zur Diffusion der Fragmente auf der Substratoberfläche. Zu den wichtigsten Zerfallsmechanismen zählen die  $\beta$ -H-Eliminierung und die radikalische Bindungsspaltung. Flüchtige Zerfallsprodukte desorbieren von der Substratoberfläche und gelangen durch Diffusion zurück in die Kernströmung und werden abtransportiert. Damit es zum Wachstum einer Schicht kommen kann, müssen auf der Substratoberfläche pro Zeiteinheit mehr Atome adsorbieren als desorbieren. Durch Kollision von diffundierenden Atomen auf der Oberflächen lagern sich die Atome zu Mehratomverbänden, den Nukleationskeimen zusammen. Diese Art der Keimbildung wird als homogene Keimbildung bezeichnet. Die heterogene Keimbildung findet dagegen an Substratdefekten statt. Die gebildeten Keime sind zunächst metastabil und können durch den Verlust von Atomen zerfallen. Überschreiten die Keime den kritischen Radius, bleiben die Keime stabil. Dabei erfolgt das Wachstum durch Anlagerung von weiteren Atomen direkt aus der Gasphase oder von bereits adsorbierten Atomen.

In der nächsten Wachstumsphase verschmelzen mehrere Nukleationskeime (Koaleszenz). Die dabei entstehenden Freiräume zwischen den Inseln werden durch Anlagerung weiterer Atome aufgefüllt (sekundäre Nukleation). Die Wachstumsrate, mit der

<sup>3</sup>Der Übergang von einer laminaren in eine turbulente Strömung erfolgt bei  $Re \approx 2300$ .

die Schicht aufgebaut wird, wird von dem langsamsten Einzelschritt bestimmt.<sup>[31]</sup> Sie wird durch die Abscheidungsparameter Substrattemperatur, Reaktordruck und Precursorfluss beeinflusst. Hinsichtlich der resultierenden Morphologie kann das Wachstum heteroepitaktischer Schichten in drei verschiedene Wachstumsmodi eingeteilt werden. Entscheidend hierfür sind die unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Schichtatomen sowie der Schichtatome untereinander. Wenn die freie Oberflächenenergie des Substrats der Summe aus Grenzflächenenergie und der freien Oberflächenenergie der Schichtatome entspricht, kann ein lagenweiser Aufbau der Schicht beobachtet werden (*Frank-van-der-Merwe-Modus*). Zum Inselwachstum kommt es, wenn die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander größer ist als die Wechselwirkung mit dem Substrat (*Volmer-Weber-Modus*). Eine Mischform aus beiden Modi ist der *Stranski-Krastanov-Modus*. Hierbei geht das Flächenwachstum nach einigen Lagen in ein Inselwachstum über.<sup>[31]</sup>

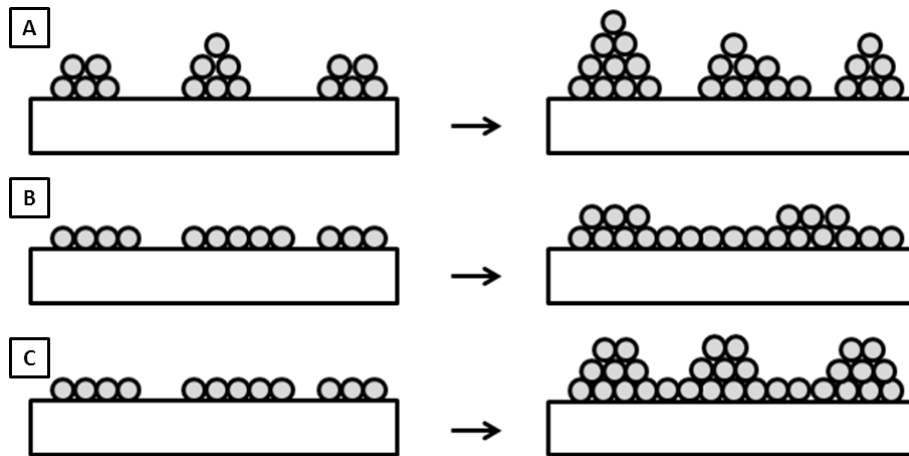


Abb. 3.12.: Verschiedene Schichtwachstumsmodi: *Volmer-Weber-* (A), *Frank-van-der-Merwe-* (B), *Stranski-Krastanov-Modus* (C).

Großen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der eine Schicht auf einem Substrat wächst, hat die Substrattemperatur. Ist die Temperatur niedrig, hängt die Wachstumsgeschwindigkeit von der Rate ab, mit der die Precursormoleküle auf der Oberfläche zerfallen. Die Zerfallsrate des Precursors kann dann durch die Arrhenius-Gleichung (3.5) beschrieben werden.

$$f = A \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

Mit zunehmender Temperatur steigt die Zerfallsrate der Precursormoleküle an, so dass auch die Wachstumsgeschwindigkeit zunimmt (kinetisch kontrollierter Bereich). In einem mittleren Temperaturbereich limitiert der Transportprozess der Moleküle durch

die Grenzschicht die Wachstumsgeschwindigkeit (diffusionskontrollierter Bereich). In diesem Temperaturbereich zerfallen näherungsweise alle Moleküle, die auf der Oberfläche auftreffen. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es verstärkt zur Desorption von Molekülen von der Substratoberfläche und zu Gasphasenreaktionen, sodass die Wachstumsrate in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur abnimmt. Neben der Substrattemperatur hat auch die Gitterfehlانpassung (*lattice mismatch*) großen Einfluss auf das Schichtwachstum. Die Gitterfehlانpassung beschreibt den Unterschied der Gitterparameter zwischen Substrat- und Schichtmaterial. Infolge der Gitterfehlانpassung wachsen die ersten Lagen einer Schicht pseudomorph; das Schichtgitter passt sich durch Deformation dem Substratgitter an. Wird eine kritische Schichtdicke überschritten, relaxiert die Schicht unter der Bildung von Versetzungen. Mit steigender Gitterfehlانpassung steigt auch die Neigung des Schichtmaterials zum Inselwachstum. Aufgrund ihrer wesentlich kleineren Flächenausdehnung reagieren Nanodrähte weitaus unempfindlicher auf Gitterfehlانpassung als Schichten.

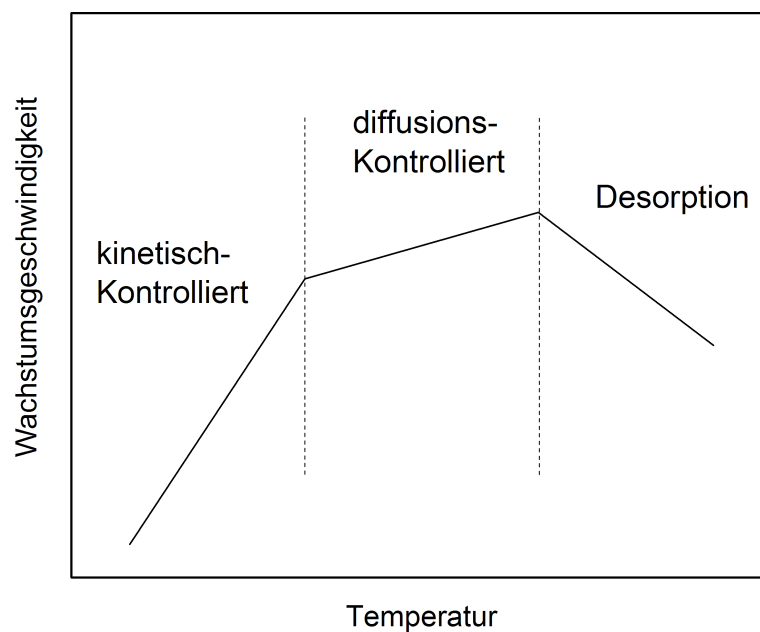


Abb. 3.13.: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Substrattemperatur.

### 3.3.1. Nanodrahtwachstum

Das Phänomen des Nanodrahtwachstums unter CVD-Bedingungen aus der Gasphase ist bereits seit den 1950ern bekannt. Ein bis heute gültiges Modell zur Beschreibung des Drahtwachstums wurde 1964 von *Ellis* und *Wagner* aufgrund von Beobachtungen an Siliziumdrähten aufgestellt.<sup>[32]</sup> Das von ihnen entwickelte VLS-Modell wurde nach den drei Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest (*vapour*, *liquid*, *solid*) benannt, die

das Material während des Wachstumsvorgangs durchläuft. Das VLS-Modell beschreibt das Wachstum von Nanodrähten ausgehend von einem katalytisch wirksamen, flüssigen Metalltropfen, in dem sich das Zielmaterial bis zur Übersättigung löst und dann auskristallisiert. Dabei findet der Kristallisationsvorgang bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Substrat und Metalltropfen statt, sodass der Katalysatortropfen an der Spitze des so entstandenen Drahtes verbleibt und so ein anisotropes Wachstum ermöglicht.

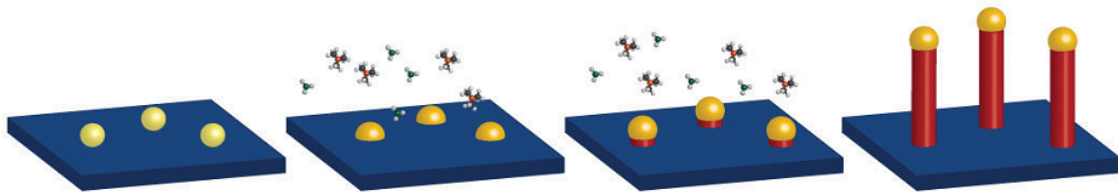


Abb. 3.14.: Wachstumsphasen von Nanodrähten. <sup>[33]</sup>

Essentiell für das Drahtwachstum ist die Anwesenheit eines katalytisch wirksamen Metalltropfen. Um den Katalysator auf Substratoberflächen aufzubringen, wurden verschiedene Methoden entwickelt, die sich hauptsächlich in der Größenverteilung der erzeugten Partikel sowie in der Partikeldichte auf der Substratoberfläche unterscheiden. Dabei hat sich besonders Gold als Katalysatormaterial bewährt, da es mit vielen Metallen Legierungen bildet, deren eutektische Punkte teilweise sehr niedrig liegen und so das Drahtwachstum bei niedrigen Temperaturen ermöglichen. Die Temperatur muss dabei ausreichend hoch liegen, um die Precursormoleküle mit ausreichender Effizienz zu zersetzen. Bei der Verwendung von Silizium als Substrat und Gold als Katalysatormaterial bildet sich eine Gold-Silizium-Legierung mit einer eutektischen Temperatur von 363 °C<sup>5</sup>. Dem Phasendiagramm kann entnommen werden, dass die Legierung am eutektischen Punkt 18.6 at-% Gold enthält. <sup>[34]</sup>

Im Gegensatz hierzu wird das Wachstum als selbstkatalysiert bezeichnet, wenn Katalysatorpartikel und Draht dasselbe Metall enthalten. So ist zum Beispiel die galliumkatalysierte Synthese von GaSb-Nanodrähten bekannt. <sup>[35]</sup>

Goldpartikel können hergestellt werden, indem zunächst eine wenige Nanometer dünne Goldschicht auf die Substratoberfläche aufgedampft wird. Üblicherweise wird die Goldschicht außerhalb des CVD-Reaktors durch *Sputterdeposition* aufgebracht. In einem nachfolgenden Tempersschritt bilden sich aufgrund der hohen Mobilität der Goldatome aus dem Film Goldpartikel. Die dabei entstehenden Goldtropfen weisen zunächst

---

<sup>5</sup>Verglichen mit den Schmelzpunkten der Elemente liegt der eutektische Punkt sehr niedrig. Gold schmilzt bei 1064 °C, Silizium bei 1410 °C

eine breite Größenverteilung auf, die jedoch mit zunehmender Temperdauer durch die Ostwald-Reifung der Partikel schmaler wird. Die Größe der resultierenden Partikel ist dabei abhängig von der Schichtdicke des Goldfilms, der Temperatur und der Temperdauer. Durch diese Methode entstehen Katalysatorpartikel, die frei von Verunreinigungen wie Kohlenstoff sind.

Werden nun Precursormoleküle in die Gasphase gebracht, adsorbieren diese bevorzugt an der Oberfläche des flüssigen Legierungstropfens, da diese als ideal rau angesehen werden kann, und werden dort thermisch zersetzt. Während die organischen Fragmente desorbieren und mit dem Trägergasstrom abtransportiert werden, werden die Metallatome in den Katalysatortropfen aufgenommen und bewegen sich durch Diffusion zur Wachstumsfront. Während das Standardmodell die Diffusion der Atome durch den Metalltropfen vorsieht (3.14a), ist in der Literatur auch die Diffusion über die Tropfenoberfläche (3.14b) sowie die Diffusion über das Substrat und den Draht beschrieben (3.14c).<sup>[36]</sup> Die verschiedenen Diffusionsmodelle sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

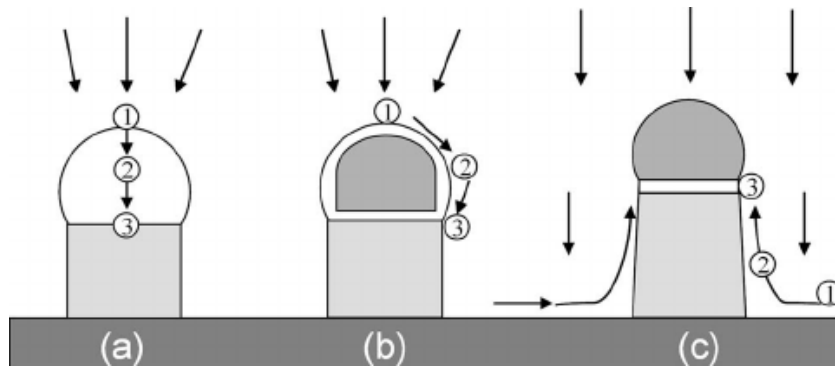


Abb. 3.15.: Verschiedene Wachstumsmodi von Nanodrähten<sup>[36]</sup>

Die Diffusion des Materials in den Legierungstropfen erfolgt solange, bis die Sättigungsgrenze erreicht ist. An diesem Punkt beginnt das Material an der Grenzfläche zwischen Substrat und Legierungstropfen auszukristallisieren.

Treibende Kraft für den Materietransport aus der Gasphase durch den flüssigen Tropfen zum Kristall ist die Differenz der chemischen Potentiale. Das chemische Potential der Gasphase ist größer als das der flüssigen Phase, dieses wiederum ist größer als das der festen Phase.<sup>[37]</sup> Das chemische Potential des Katalysatortropfens ist von der Krümmung seiner Oberfläche abhängig. Mit zunehmendem Krümmungsradius nimmt auch das chemische Potential zu, sodass die Differenz zur Gasphase kleiner wird. Dieser Effekt ist als Gibbs-Thomson-Effekt bekannt. Er erklärt, warum breite Drähte mit einer höheren Wachstumsrate wachsen als dünne Drähte.<sup>[38]</sup>

### 3.4. Galliumoxid

Vom Gallium sind bislang zwei binäre Oxide bekannt, das braune  $\text{Ga}_2\text{O}$  und das farblose Sesquioxid  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Das amorphe, metastabile  $\text{Ga}_2\text{O}$  kann durch Reaktion von elementarem Gallium mit  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Bei Raumtemperatur und in trockener Luft ist es beständig, zerfällt aber bei Temperaturen oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  unter Disproportionierung zu  $\text{Ga}$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Ebenso wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zahlreiche Polymorphe, derzeit sind fünf Modifikationen bekannt ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$ ).

Die  $\beta$ -Modifikation ist das einzige stabile Galliumoxid, alle anderen Oxide sind metastabil und gehen bei höheren Temperaturen in dieses Polymorph über.  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe:  $C2/m$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.752 \text{ \AA}$  und  $\beta = 103.7^\circ$ . Die Elementarzelle enthält acht Galliumatome, die zwei kristallographisch nichtequivalente Positionen einnehmen und von den insgesamt 12 Sauerstoffatomen tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert werden. Die Sauerstoffatome bilden eine verzerrte kubisch flächenzentrierte Packung aus.

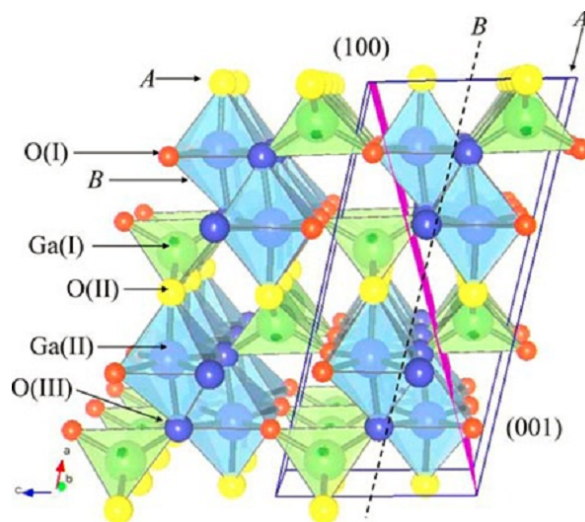


Abb. 3.16.: Kristallstruktur  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , die Elementarzelle ist markiert.<sup>[39]</sup>

Augrund seiner sehr breiten Bandlücke ( $E_g = 4.9 \text{ eV}$ ) ist  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ein idealer Kandidat für Anwendungen als transparentes leitfähiges Oxid (TCO; *transparent conductive oxide*). Während vergleichbare Materialien wie Indiumzinnoxid oder Zinkoxid im tiefen UV-Bereich ( $< 300 \text{ nm}$ ) opak sind, ist  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sowohl im sichtbaren, als auch im UV-Bereich transparent.<sup>[40]</sup> TCOs werden in zahlreichen optoelektronischen Bauelementen in Form transparenter Elektroden eingesetzt.

Undotiertes Galliumoxid ist ein elektrischer Isolator. Die Leitfähigkeit kann jedoch durch die Zugabe geeigneter Dotanden wie Zinn deutlich erhöht werden, das Material

wird dabei  $n$ -leitend. Da die elektrische Leitfähigkeit insbesondere bei hohen Temperaturen auch vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre abhängt, kann  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Gassensorik eingesetzt werden.

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt ausgeprägte Photolumineszenz mit Emissionen vor allem im UV, aber auch im sichtbaren Bereich. Die optischen Eigenschaften sind dabei stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. So wurden rote Emissionen an mit Chrom<sup>[41]</sup> bzw. Stickstoff<sup>[42]</sup> dotierten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanofasern beobachtet, während gelbe Emissionen von *Zhou et al.* an amorphen und kristallinen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fasern beobachtet wurden.<sup>[43]</sup> Ebenso wurden grüne Emissionen an mit Terbium dotierten Drähten beschrieben.<sup>[44]</sup> Blaue Emissionen von goldkatalysiert gewachsenen Drähten wurden von *Liang et al.* berichtet.<sup>[45]</sup>





---

## 4. Ergebnisse Teil I

### 4.1. *Single-source*-Precursoren für MOCVD-Prozesse

In CVD-Prozessen können *single-source*-Precursoren SSP im Vergleich zu konventionellen Precursoren wie einfachen Metallalkylen einige Vorteile aufweisen. SSP sind oft weniger oxidations- und hydrolyseempfindlich und lassen sich bei niedrigeren Temperaturen thermisch zersetzen. Über das Ligandendesign lassen sich die thermischen Eigenschaften wie Zersetzungstemperatur, Zersetzungsmechanismus und die Neigung zur Bildung von Verunreinigungen oder Nebenprodukten beeinflussen. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der hohen molekularen Massen der Dampfdruck der Verbindungen deutlich reduziert ist.

Die Anzahl an Verbindungen, die sowohl Atome der 5. als auch der 6. Hauptgruppe enthalten, sinkt mit steigender Ordnungszahl der Elemente stark.<sup>[46]</sup> Aufgrund der geringen Anzahl an bekannten Verbindungen mit Sb-Te bzw. Bi-Te-Bindung sind auch nur wenige Berichte über die Herstellung von V/VI-Halbleitern ausgehend von SSP bekannt. So konnte die Verbindung  $\text{Sb}[(\text{TeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N}]_3$  erfolgreich als Feststoff in einem aerosolunterstützten AACVD-Prozess eingesetzt. Dabei wurden bei Substrattemperaturen von 375-475 °C Filme bestehend aus 100-200 nm großen, 20 nm dicken hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen erhalten.<sup>[47]</sup> Die Precursoren  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  und  $\text{Et}_2\text{SbTeEt}$  wurden von Dickson und Heazle untersucht.<sup>[48]</sup> Die Verwendung von  $\text{H}_2$  als Trägergas und Substrattemperaturen von 250-400 °C führten jedoch nur zu Bildung von elementarem Antimon, wenn  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  als Precursor eingesetzt wurde und zur Bildung eines Films mit einem Sb:Te-Verhältnis 1.6:1, wenn  $\text{Et}_2\text{SbTeEt}$  als Precursor eingesetzt wurde. Die Verbindung  $\text{MeSb}(\text{TeBu})_2$  konnte dagegen erfolgreich als SSP für das MOCVD-Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  eingesetzt werden.<sup>[49][50]</sup> Der bislang einzige bekannte  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -SSP ist die Verbindung  $[\text{BiCl}_3(\text{Te}^n\text{Bu}_2)_3]$ , die von Reid et al. zur Abscheidung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Filmen auf  $\text{SiO}_2$  bei 400-500 °C verwendet wurde.<sup>[51]</sup>

Neben dem Einsatz als Precursoren für die chemische Gasphasenabscheidung können SSP für die nasschemische Synthese von Nanopartikeln eingesetzt werden. So wurde  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  sowohl in DIPB als auch in ionischen Flüssigkeiten thermisch unter Bildung von hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Nanoplättchen zersetzt.<sup>[52]</sup> Thermoelektrische Messungen zeigten, dass insbesondere die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zu einem Material mit hohem ZT-Wert ( $\text{ZT} = 1.5$ ) führt.<sup>[53]</sup> Ein weiteres Beispiel ist  $\text{PhSbTeR}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ), dass ebenfalls zur Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Nanostrukturen eingesetzt werden konnte.<sup>[54]</sup> Ein SSP für die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln in Lösung ist bislang

nicht bekannt. *Schulz et al.* konnten jedoch kürzlich zeigen, dass die Bismutanaloge der bekannten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -SSP,  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  und  $(\text{Et}_2\text{Bi})_2\text{Te}$ , die bismutreichen Phasen  $\text{Bi}_3\text{Te}_4$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Te}$  bilden, wenn sie in DIPB bei 80 °C thermisch zersetzt werden.<sup>[55]</sup>

#### 4.1.1. Entwicklung eines *single-source*-Precursors für $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Die Synthese von  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  wurde bereits 1984 von *Breunig et al.* vorgestellt.<sup>[56]</sup> Der Precursor wurde in einer quantitativen Reaktion von  $\text{Et}_4\text{Sb}_2$  mit elementarem Tellur synthetisiert. Dabei inseriert Tellur in die Sb-Sb-Bindung, einer bekannten Reaktion für Dipnictogene mit elementaren Chalkogenen.<sup>[56]</sup>

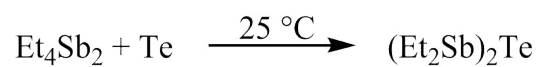


Abb. 4.1.: Synthese des Precursors  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$

Die thermischen Eigenschaften von  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  sind ebenfalls bekannt.<sup>[52]</sup> Der Precursor zerfällt in zwei Stufen; ab 160 °C bilden sich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{SbEt}_3$ , das wiederum bis 250 °C thermisch stabil ist und dann zu elementarem Antimon abgebaut wird. Abbildung 4.2 zeigt den Verlauf der DSC-Kurve.

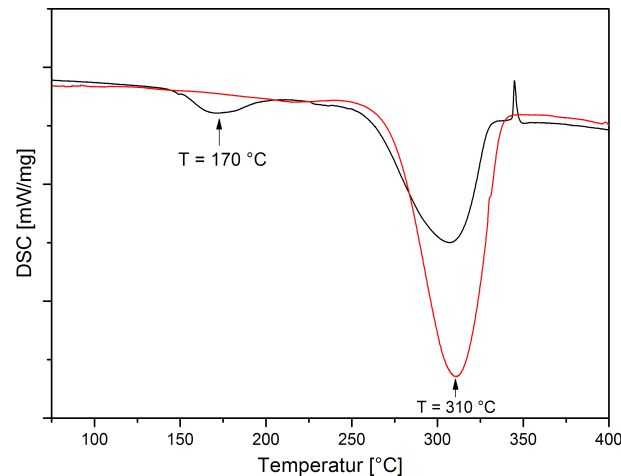


Abb. 4.2.: DSC-Kurve des Precursors  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  (schwarz) und  $\text{Et}_3\text{Sb}$  (rot).

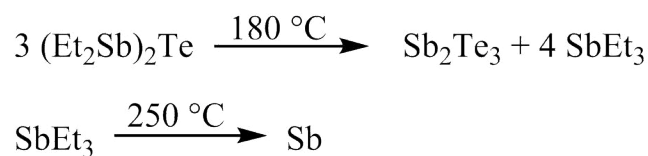


Abb. 4.3.: Thermische Zersetzung des Precursors  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$ .

Abscheidungsexperimente mit dem Precursor  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  wurden in einem Kaltwandreaktor (siehe Kapitel 3) auf Si(100)-Substraten mit nativer Oxidschicht bei Substrattemperaturen von 200, 250 und 300 °C durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon verwendet bei einem Reaktordruck von  $10^{-1}$  mbar. Nach einer Abscheidungszeit von 1 h wurde eine silbrig glänzende Beschichtung auf den Substraten erhalten.

Die Oberflächenmorphologie der Proben wurde mittels REM charakterisiert. Der bei 200 °C hergestellte Film besteht aus ca. 2  $\mu\text{m}$  großen, hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen. Die hohe Oberflächenrauigkeit ist vermutlich eine Folge der niedrigen Substrattemperatur, die eine niedrige Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche zur Folge hat und so das Inselwachstum begünstigt. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenrauigkeit deutlich ab. Mit Ausnahme der bei 250 °C hergestellten Schicht sind zahlreiche Lücken in den Schichten erkennbar. Die Bildung eines geschlossenen Films wird durch die ausgeprägte Neigung zur Bildung senkrecht stehender Kristallite unterdrückt.

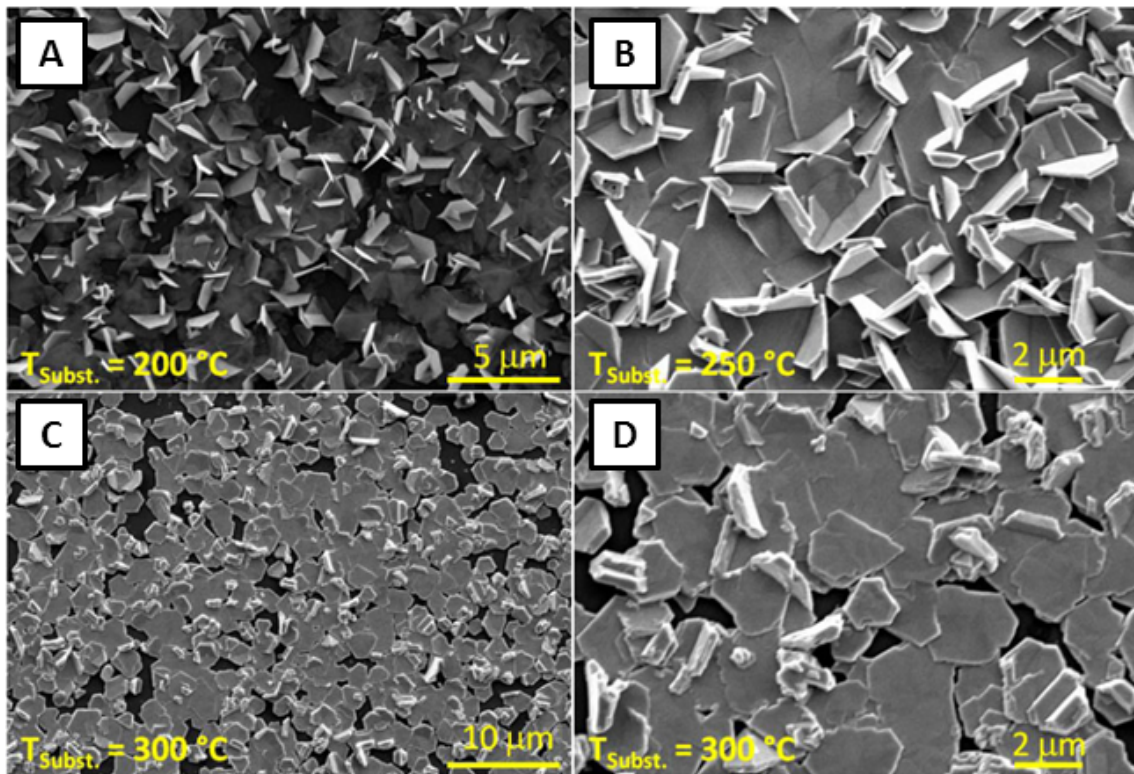


Abb. 4.4.: REM-Aufnahmen der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme auf Si(100), hergestellt bei 200, 250 und 300 °C.

Neben der Bildung einer teilweise geschlossenen Schicht kann vor allem an den Randbereichen des Substrats das Wachstum isolierter Hexagons beobachtet werden (Abbildung 4.5A). Die hohe Schichtrauigkeit wird besonders in der Seitenansicht deutlich (Abbildung 4.5B).

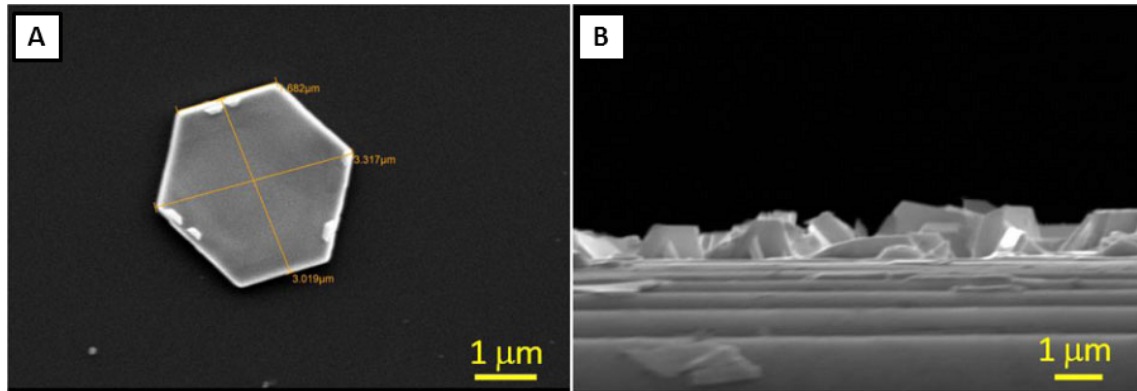


Abb. 4.5.: REM-Aufnahmen eines isolierten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Hexagons (A), Seitenansicht eines Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Films (B).

Die EDX-Analyse der Schichten zeigt, dass bei 200 °C stöchiometrisches Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> abgeschieden werden kann, der Antimongehalt aber mit steigender Substrattemperatur stark ansteigt und bei 300 °C ein Sb:Te-Verhältniss von 1:1 erreicht wird. Der Anstieg des Antimongehalts ist auf die thermische Zersetzung von SbEt<sub>3</sub> zurückzuführen, dass bei der Zersetzung des Precursors (Et<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>Te als Nebenprodukt entsteht.

Tab. 4.1.: Ergebnisse der EDX-Analyse.

Probe	Substrat	Temperatur	Sb (at-%)	Te (at-%)
<b>I</b>	Si(100)	200 °C	39.9	60.1
<b>II</b>	Si(100)	250 °C	43.5	56.5
<b>III</b>	Si(100)	300 °C	48.4	51.6

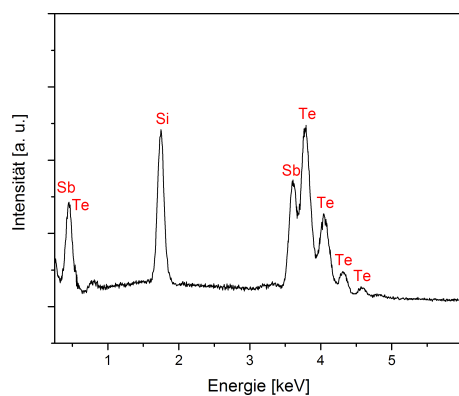


Abb. 4.6.: EDX-Spektrum eines bei 200 °C hergestellten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Films.

Das Röntgendiffraktogramm von Film **I** zeigt ausschließlich Reflexe, die dem rhomboedrischen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> zugeordnet werden können. Das XRD zeigt einen ausgeprägten Textureffekt; die Intensität der Reflexe der (00l)-Gitterflächen (l = 3, 6, 9..) sind stark

erhöht. Das XRD von Film **III** zeigt neben  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  die Anwesenheit von elementarem Antimon. Demnach wird das bei der Zersetzung von  $\text{SbEt}_3$  freiwerdende Antimon nicht in das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitter unter Ausbildung der antimonreichen Phasen  $\text{Sb}_2\text{Te}$  und  $\text{SbTe}$  eingebaut. Das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf Film **III** ist zudem noch stärker texturiert, als die Abscheidung auf Film **I**. Das ist in guter Übereinstimmung mit REM-Aufnahmen, die für Film **III** fast ausschließlich *c*-orientiert gewachsene  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen zeigen.

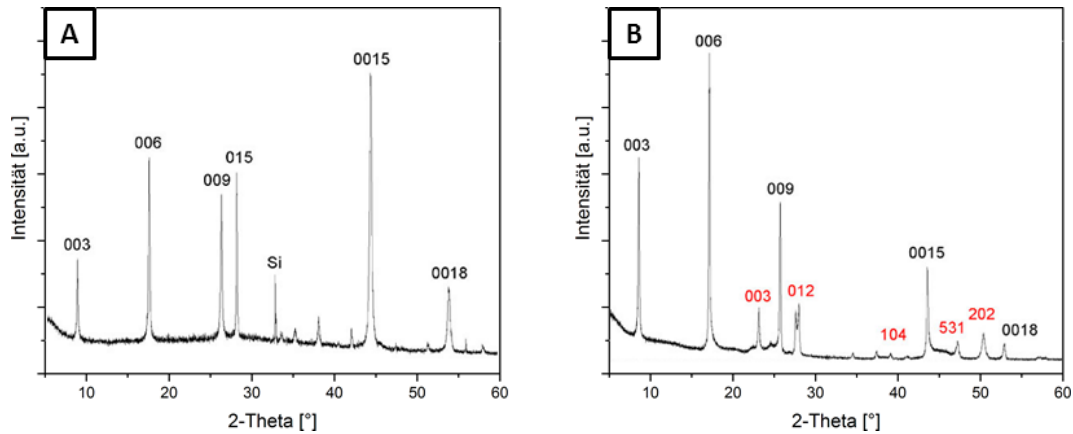


Abb. 4.7.: Röntgendiffraktogramme der Film **I** und **III**.

Da das EDX-Spektrum neben den erwarteten Signalen für Antimon und Tellur noch die Anwesenheit von Kohlenstoff zeigt, wurde zusätzlich eine AES-Messung durchgeführt. Die *Auger*-Elektronenspektroskopie ist besonders empfindlich für Atome mit kleiner Atommasse und sehr oberflächensensitiv.

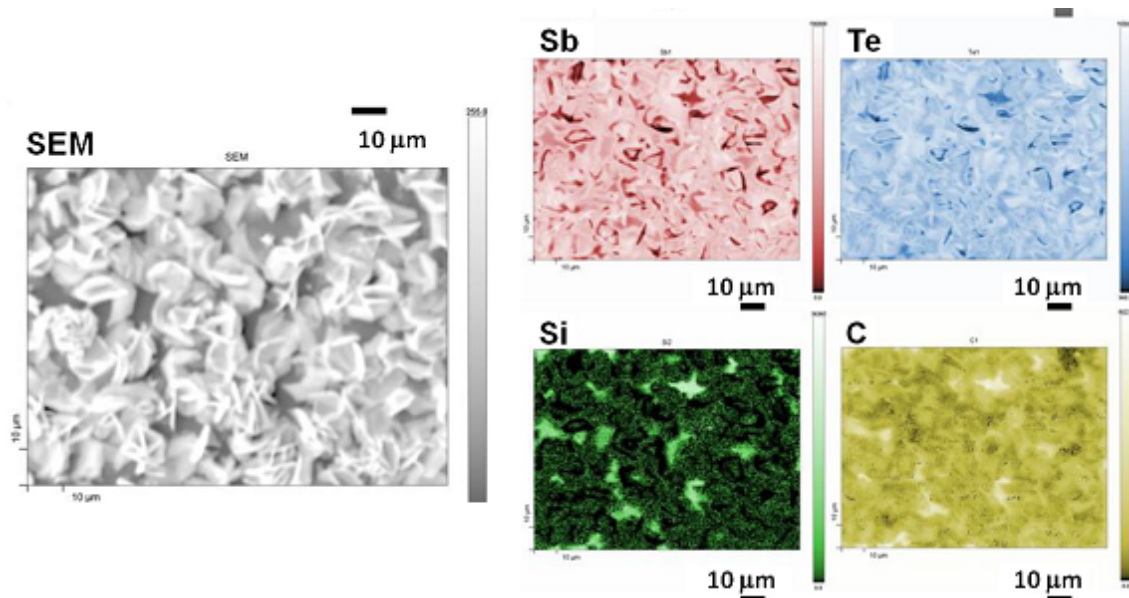


Abb. 4.8.: AES-Mapping eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films. Helle Farben entsprechen hohen Konzentrationen der Elemente Sb, Te, Si und C.

Die orts aufgelöste AES-Messung zeigt stellenweise hohe Kohlenstoffkonzentrationen, die mithilfe der REM-Aufnahme Lücken im  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film zugeordnet werden können. Ursache dieser Kohlenstoffanreicherungen können Verunreinigungen des Substrates oder Abbauprodukte der organischen Liganden sein.

Die räumlich aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten wurden mit einer Potential-Seebeck-Mikrosonde (PSM) durchgeführt. Dabei wird eine geheizte Messsonde über die Probenoberfläche gerastert, während das Potential und die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Spitze der Messsonde gemessen wird. Für Schicht **I** wurde ein Seebeck-Koeffizient von  $153.35 \pm 6.68 \mu\text{V K}^{-1}$  bei Raumtemperatur gemessen. Dieser Wert ist höher, als der Seebeck-Koeffizient für *bulk*- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

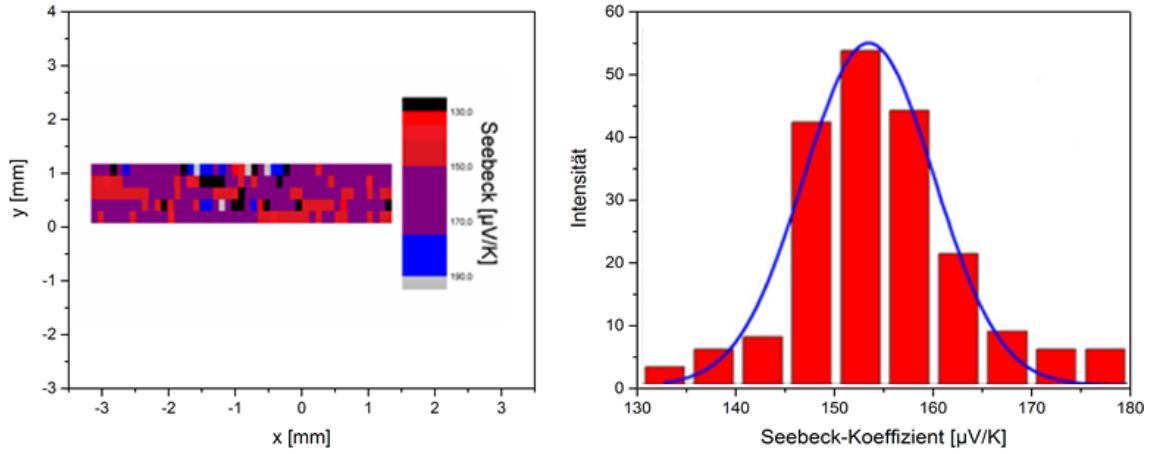


Abb. 4.9.: Räumlich aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten (Film **I**).

Ein ähnlicher Wert wurde von *Chen et al.* für einen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film bestehend aus wesentlich kleineren Partikeln (ca. 100 nm) berichtet, während die Autoren für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme aus größeren Partikeln einen wesentlich kleineren Wert ( $95 \mu\text{V K}^{-1}$ ) angeben.<sup>[57]</sup> Vergleichbar niedrige Werte wurden für Filme gemessen, die durch das simultane Verdampfen von elementarem Antimon und Tellur auf Glassubstraten hergestellt wurden.<sup>[58]</sup> PMS-Messungen für die Filme **II** und **III** waren nicht erfolgreich, da diese aufgrund des hohen Tellurdefizit einen metallischen Charakter aufwiesen. Der hohe gemessene Seebeck-Koeffizient entspricht einer niedrigen Defektkonzentration und einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration im Bereich  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und ist vergleichbar mit Seebeck-Koeffizienten, die für kaltgepresste  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel ermittelt wurden, die durch die thermische Zersetzung des Precursors in Lösung hergestellt wurden.



### 4.1.2. Entwicklung eines *single-source*-Precursors für $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Als potenzieller  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -SSP wurde die Verbindung  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  für Abscheidungsexperimente ausgewählt, da diese zu den wenigen Molekülen mit Bi-Te-Bindung zählt, die in größeren Mengen leicht hergestellt werden können. Der Precursor  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  wurde in einer quantitativen Austauschreaktion aus dem Dibismutan  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und dem Ditellan  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  hergestellt. [59] [60]

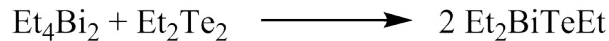


Abb. 4.10.: Synthese des Precursors  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$ .

Die thermischen Eigenschaften des Precursors wurden bereits in einer DSC-Studie untersucht.  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  ist, im Vergleich zu ähnlichen Molekülen wie  $(\text{Et}_2\text{Bi})_2\text{Te}$  weniger temperaturempfindlich und zerfällt oberhalb von ca. 120 °C in  $\text{BiEt}_3$  und  $\text{TeEt}_2$ , die wiederum bei 220 °C bzw. 250 °C in die Elemente zersetzt werden.

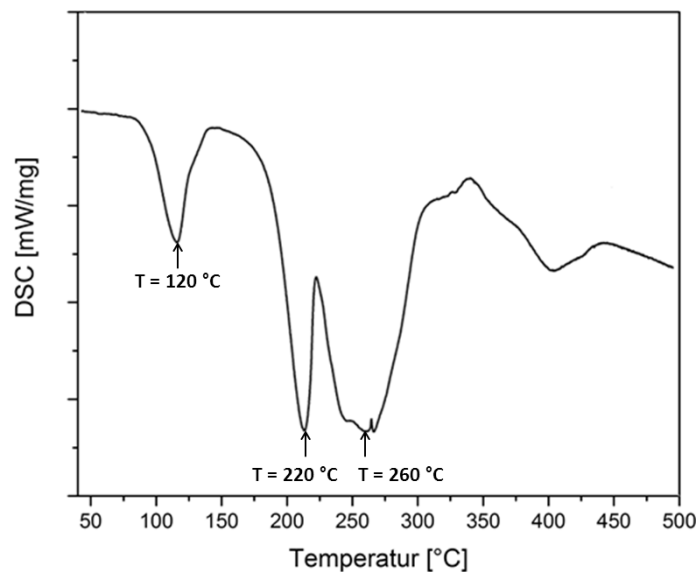


Abb. 4.11.: DSC des Precursors  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$ .

Abscheidungsexperimente mit dem Precursor  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  wurden in einem Heißwandreaktor bestehend aus einem 30 cm längen Quarzrohr (Durchmesser 5 cm) auf Si(100)-Substraten mit nativer Oxidschicht bei einer Substrattemperaturen von 215, 230 und 245 °C durchgeführt. Als Trägergas wurde, bei einem Reaktordruck von  $10^{-1}$  mbar, Argon verwendet. Da der Precursor lichtempfindlich ist, wurde dieser nicht dauerhaft in dem *Bubbler*-System gelagert. Stattdessen wurde der *Bubbler* für jede Abscheidung mit 100 mg Precursor beladen.

Die Oberflächenmorphologie der Proben **I-III** wurde mittels REM charakterisiert. Unterhalb von 215 °C konnte keine Abscheidung erreicht werden. Bei 215 °C wurde das Wachstum einzelner, isolierter Hexagons auf dem Substrat beobachtet. Bei höheren Substrattemperaturen setzt das Filmwachstum ein; bei 230 und 245 °C wurde ein geschlossener Film, bestehend aus verwachsenen Hexagons erhalten. Die Schichtdicke beträgt ca. 1 µm, entsprechend einer Wachstumsrate von 2.4 µm h<sup>-1</sup> bei 230 °C.

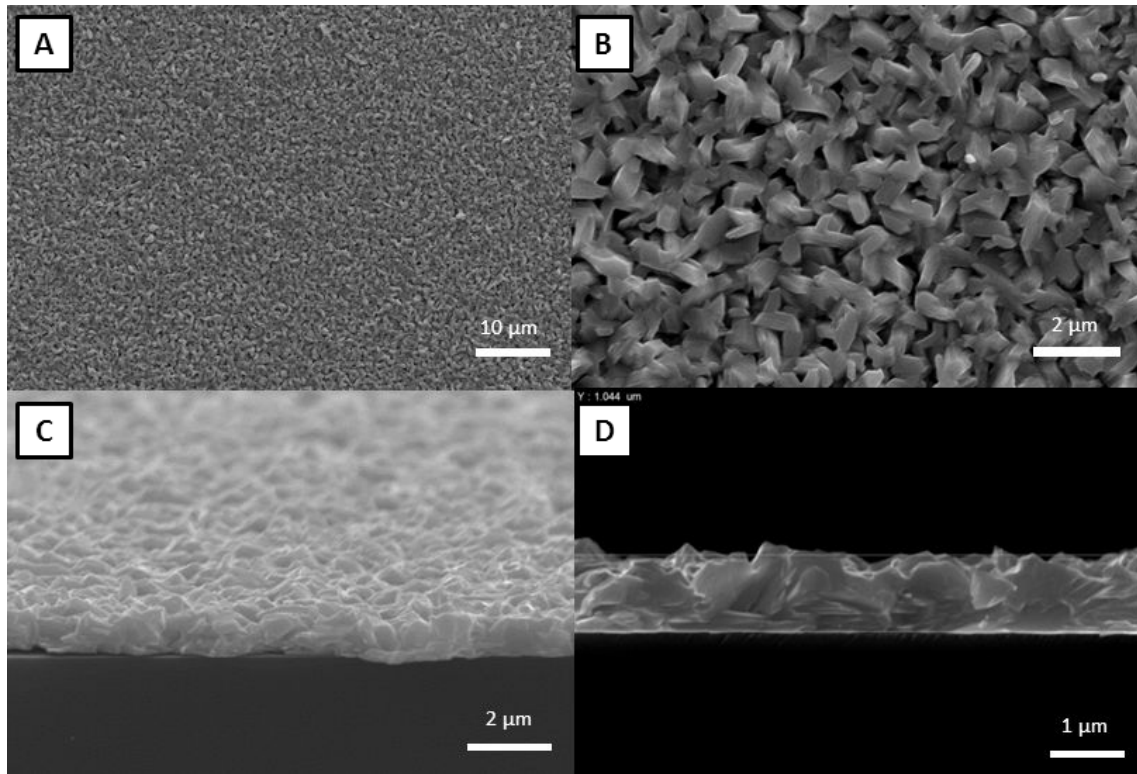


Abb. 4.12.: REM-Aufnahmen der Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Filme auf Si(100), hergestellt bei 230 °C (A) und (b), Querschnitt des Films (C) und (D).

Die chemische Zusammensetzung der Filme wurde mittels EDX bestimmt. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur festgestellt. Während die isolierten, bei 215 °C hergestellten Partikel ein Bi:Te-Verhältnis von nahezu 1:1 aufweisen, kann bei 230 °C stöchiometrisches Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hergestellt werden. Eine weitere Temperaturerhöhung resultiert in bismutreiche Filme. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2.: Ergebnisse der EDX-Analyse.

Probe	Temperatur	Bi (at-%)	Te (at-%)
<b>I</b>	215 °C	39.9	60.1
<b>II</b>	230 °C	43.5	56.5
<b>III</b>	245 °C	48.4	51.6



Eine XPS-Messung eines bei 230 °C auf Si(100) gewachsenen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Films zeigt die erwarteten Signale für Bi 4f<sub>7/2</sub> und Bi 4f<sub>5/2</sub> bei 157.5 eV und 162.8 eV sowie Te 3d<sub>3/2</sub> und Te 3d<sub>5/2</sub> bei 582.9 eV und 572.5 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für die Bindungsenergien in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ein Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Zusätzlich zu diesen Signalen ist für jedes Element ein zweiter Signalsatz mit höherer Bindungsenergie, die den Bindungsenergien in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{TeO}_2$  entsprechen, vorhanden. Da nur ein O 1s Signal bei 350.3 eV sichtbar ist, kann darauf geschlossen werden, dass die Filmoberfläche mit einer dünnen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{O}_x$ -Schicht bedeckt ist, die durch den Transport und die Lagerung an Luft entstanden ist. Dass diese Oxidation nicht schon zum Zeitpunkt des Schichtwachstums entstanden ist, konnte durch ein elementaufgelöstes Tiefenprofil nachgewiesen werden. Dieses zeigt die starke Abnahme der oxidierten Spezies schon nach dem Abtragen weniger Atomlagen (*Sputtern*).

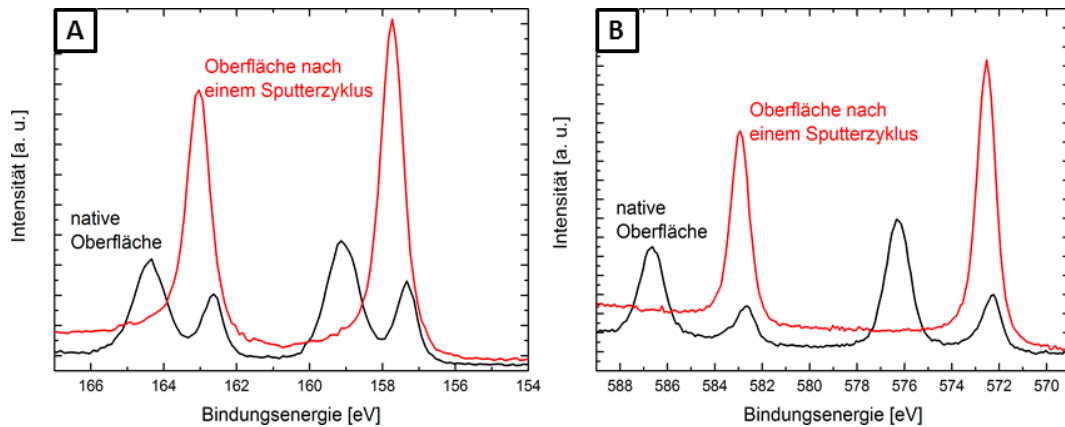


Abb. 4.13.: XPS-Spektren für die Elemente Te (A) und Bi (B).

Da bei 215 °C nur wenig Material abgeschieden wurde, konnte für Film **I** kein Röntgendiffraktogramm erhalten werden. Für die Filme **II** und **III** konnte im streifenden Einfall (1°) Röntgendiffraktogramme aufgenommen werden. Für Film **II** können die beobachteten Reflexe  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (PDF 15-0863) als einzige kristalline Phase zugeordnet werden. Für **III** können zusätzlich Reflexe beobachtet werden, die der bismutreichen Phase  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (PDF 38-0454) zugeordnet werden können. Die röntgenographische Unterscheidung verschiedener Bi-Te-Phasen ist oftmals schwierig. Die Zuordnung erfolgt in diesem Fall anhand der unterschiedlichen Position des (006)-Reflexes bei 17.6° ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) und 18.0° ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ).

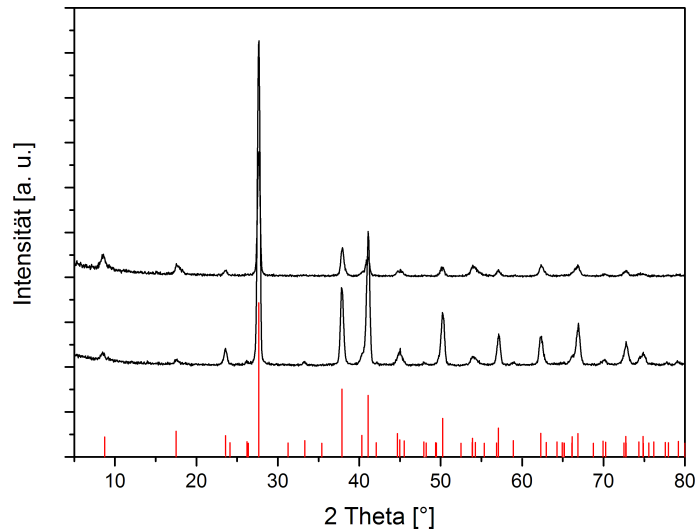


Abb. 4.14.: GIXRD der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Filme hergestellt bei 230 und 245 °C (Referenz PDF 15-863).

Zusätzlich wurde für den stöchiometrischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Film **II** ein Röntgendiffraktogramm in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Das XRD zeigt eine starke Vorzugsorientierung des Filmwachstums, da mit Ausnahme des (105)-Reflexes andere Reflexe fast vollständig unterdrückt sind.

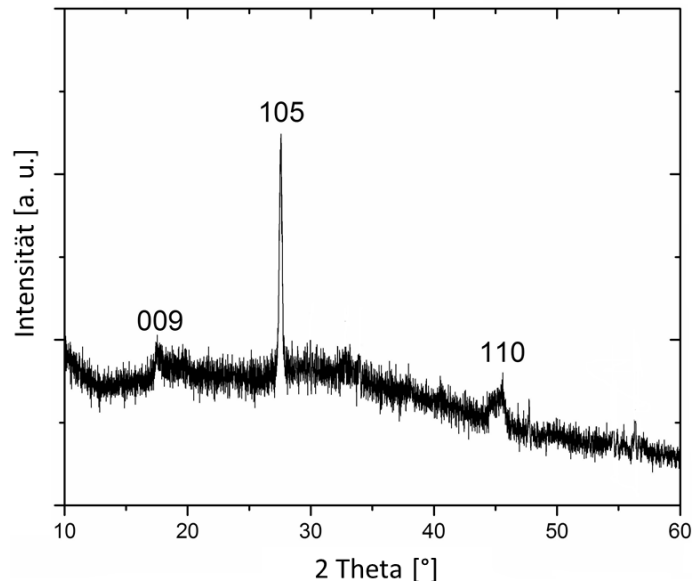


Abb. 4.15.: Röntgendiffraktogramme eines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Films hergestellt bei 230 °C.

Um das Wachstum der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Filme näher zu untersuchen wurden Polfiguren für die Reflexe (015), (110) und (205) aufgenommen. Die Polfiguren der Reflexe (015) und (110) zeigen neben einer Reflexion bei  $\psi = 0^\circ$  ein ringförmiges Muster bei  $\psi = 45^\circ$  bzw.  $\psi = 35^\circ$ . Die (205)-Polfigur zeigt nur eine Reflexion bei  $\psi = 0^\circ$ .

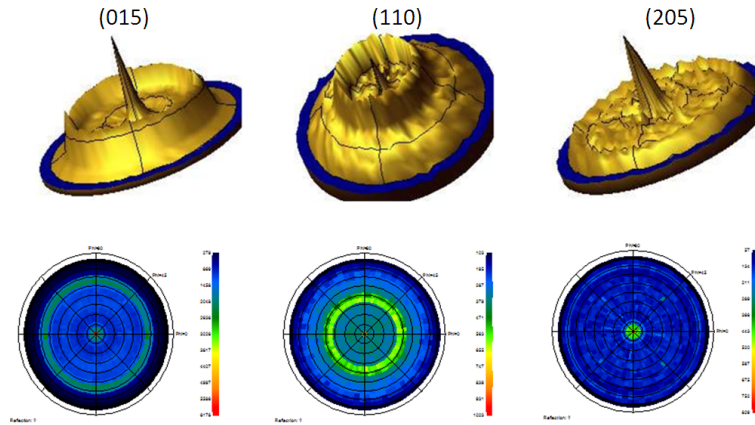


Abb. 4.16.: Polfiguren der (015)-, (110)- und (205)-Reflexe.

Aus dem symmetrischen  $\Theta$ - $2\Theta$ -Röntgendiffraktogramm und den Polfiguren kann ein Modell für die Orientierung der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Hexagons aus der Substratoberfläche entwickelt werden. Demnach besteht der Film aus wenigen Hexagons, die mit der  $c$ -Achse senkrecht auf der Substratoberfläche liegen und einer Vielzahl von Kristalliten, die in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  verkippt auf dem Substrat stehen. Die (015)-Gitterfläche in der hexagonalen Elementarzelle ist rot gekennzeichnet.

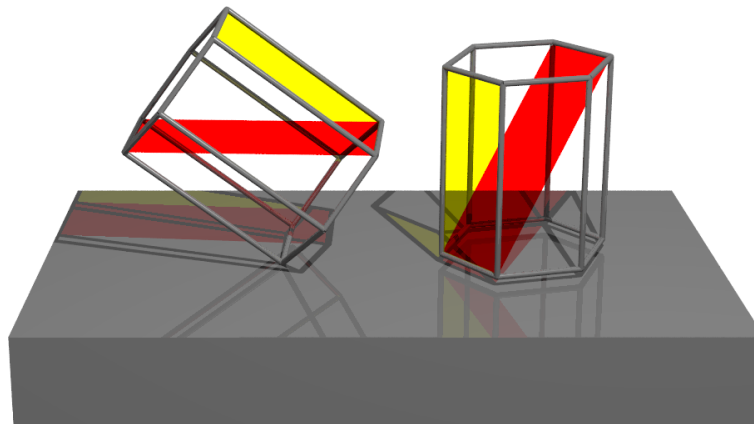


Abb. 4.17.: Anordnung der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristallite auf der Substratoberfläche.

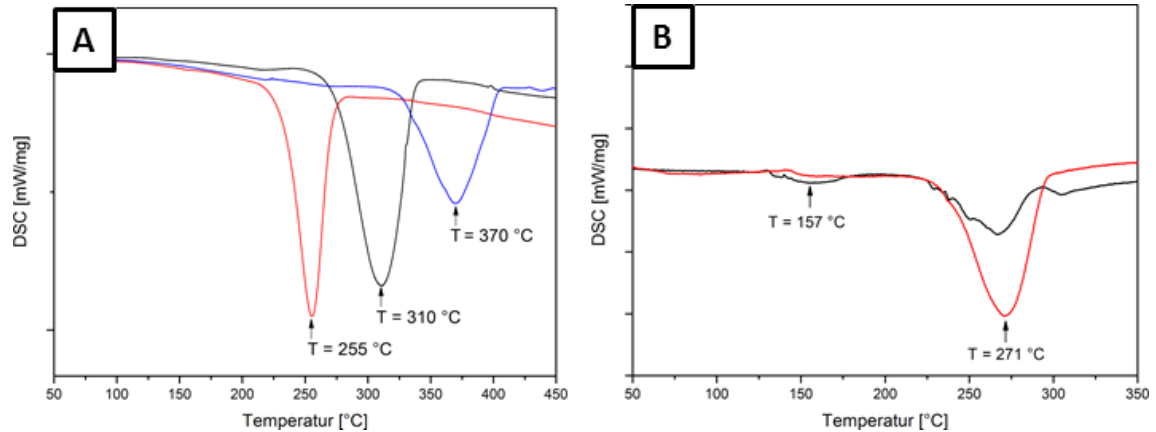
## 4.2. MOCVD-Wachstum epitaktischer Tetradymitfilme

### 4.2.1. MOCVD-Wachstum epitaktischer $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme

Aufgrund seiner Bedeutung als geeignetes thermoelektrisches Material für Anwendungen nahe Raumtemperatur wurden in der Vergangenheit zahlreiche Herstellungsmethoden für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  entwickelt, darunter der Gasphasentransport,<sup>[61] [62] [63]</sup> Atomlagenepitaxie<sup>[64]</sup> (ALE), DC- und RF-Sputtern,<sup>[65] [66]</sup> elektrochemisches Abscheiden<sup>[67] [68]</sup> und der Molekularstrahlepitaxie<sup>[69] [70]</sup> (MBE). Diese Verfahren produzieren häufig polykristalline Filme, Filme mit hoher Defektkonzentration oder sind aufwendig im Betrieb und zeitintensiv (besonders MBE und ALE). MOCVD-Prozesse wurden bereits häufiger zur Herstellung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen genutzt und stellen daher eine vielversprechende Alternative dar.<sup>[71] [72] [73] [74] [75]</sup> Dabei werden in der Regel Trialkylstibane  $\text{R}_3\text{Sb}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und Dialkyltellane  $\text{R}_2\text{Te}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) als molekulare Precursoren eingesetzt.<sup>[76]</sup> Diese Verbindungen erfordern jedoch eine vergleichsweise hohe Pyrolysetemperatur, die den Einbau von Verunreinigungen wie Kohlenstoff fördert. Zeitgleich müssen diese Prozesse mit einem hohen V/VI-Verhältnis betrieben werden, um den Verlust von Tellur aufgrund des hohen Dampfdrucks zu kompensieren. In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass *single-source*-Precursoren wie die Verbindung  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  eine denkbare Alternative für das Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sind. Allerdings erlaubt der Precursor nur sehr geringe Abscheidetemperaturen von maximal 220 °C, die zudem aufgrund der geringen Mobilität der Adatome auf der Substratoberfläche nur sehr raue Filme produzieren.

Um das Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht bei moderaten Temperaturen zu ermöglichen, wurde der Sb-Precursor  $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$  ausgewählt, da dieser aufgrund der verlängerten und verzweigten Kohlenstoffketten eine im Vergleich zum kommerziell verwendeten  $\text{Me}_3\text{Sb}$  niedrigere Zersetzungstemperatur und einen vergleichbaren Dampfdruck aufweisen sollte, gleichzeitig synthetisch leicht über Grignard-Reaktionen zugänglich und leicht lagerbar ist, da es nicht lichtempfindlich ist (im Gegensatz z.B. zu  $^t\text{Bu}_3\text{Sb}$ ). Dieser Precursor wurde bereits erfolgreich für die Herstellung von  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ -Phasenwechselmaterialien eingesetzt.<sup>[77] [78] [79]</sup> Tatsächlich konnte durch eine DSC-Analyse gezeigt werden, dass  $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$  schon bei einer Zersetzungstemperatur von 255 °C zerfällt, während  $\text{Et}_3\text{Sb}$  bis 310 °C stabil ist.  $\text{Me}_3\text{Sb}$  zerfällt sogar erst bei 370 °C, also 115 °C oberhalb der Zersetzungstemperatur von  $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ , da diese Verbindung nur über einen radikalischen Mechanismus thermisch abgebaut werden kann.

Als Te-Precursor wurde das Ditellan  $\text{Et}_2\text{Te}$  ausgewählt. Ditellane wurden bislang nur selten in MOCVD-Prozessen eingesetzt, jedoch konnten *Kisker et al.* für das Wachstum von CdTe-Filmen bei 250 °C zeigen, dass die verwandte Verbindung  $\text{Me}_2\text{Te}_2$  bereits

Abb. 4.18.: DSC-Kurven der Antimonalkyle (A),  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}$  (B).

100 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur des Tellans  $\text{Me}_2\text{Te}$  zerfällt.<sup>[80]</sup> Ditellane sind synthetisch einfach zugänglich und können durch die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak bei -40 °C hergestellt werden.<sup>[81]</sup> Die thermischen Eigenschaften von  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  wurden ebenfalls mittels DSC-Analyse untersucht. Die Verbindung disproportioniert bereits bei 159 °C zu elementarem Tellur und  $\text{Et}_2\text{Te}$ , dass wiederum bei 270 °C ebenfalls unter der Bildung von Tellur zerfällt. Beiden Zerfallsschritten können in einem MOCVD-Prozess als Tellurquelle genutzt werden.

Das Filmwachstum mit den Precursoren  $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  wurde in einem Kaltwandreaktor (siehe Kapitel 9.1) innerhalb von 15 min in einem Temperaturfenster zwischen 350 und 400 °C mit einem Reaktordruck von 10 mbar durchgeführt. Als Substratmaterialien wurde zunächst Si(100) und  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  verwendet. Die Abscheidungsparameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tab. 4.3.: Abscheidebedingungen für das MOCVD-Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Abscheidung	Substrat	Temperatur	Sb-Fluss	Te-Fluss	Reaktordruck
<b>I</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	350 °C	5 sccm	40 sccm	10 mbar
<b>II</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	375 °C	5 sccm	40 sccm	10 mbar
<b>III</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	400 °C	5 sccm	40 sccm	10 mbar
<b>IIII</b>	Si(100)	400 °C	5 sccm	40 sccm	10 mbar

In den Abscheidungsexperimenten **I-III** wurde jeweils eine durchgehende Beschichtung der Substrate beobachtet. Während die Filme auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten silbrigglänzend erscheinen, kann eine silbrig-matte Schicht auf Si(100)-Substrat beobachtet werden. Die Morphologie der Filme wurde mittels REM untersucht. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Schichtauigkeit der Filme **I-III**. Die bei 350 °C gewachsene Schicht zeigt eine Vielzahl an senkrecht stehenden Kristalliten auf dem ansonsten glatten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Neigung

zur Bildung dieser Kristallite deutlich ab, bei 400 °C können sie nicht mehr beobachtet werden. Zudem zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Schichtwachstums von dem Substratmaterial. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigender Substrattemperatur nicht nur die Zersetzungsrate der Precursormoleküle steigt, sondern auch die Mobilität der Adatome auf der Substratoberfläche zunimmt und so das Wachstum von glatten Schichten ermöglicht. Während bei 400 °C glatte, epitaktische  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten hergestellt werden konnten, wachsen unter den gleichen Bedingungen auf Si(100) sehr raue, polykristalline Schichten. Ein ähnliches Verhalten wurde über das Wachstum von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf Si(100) berichtet.

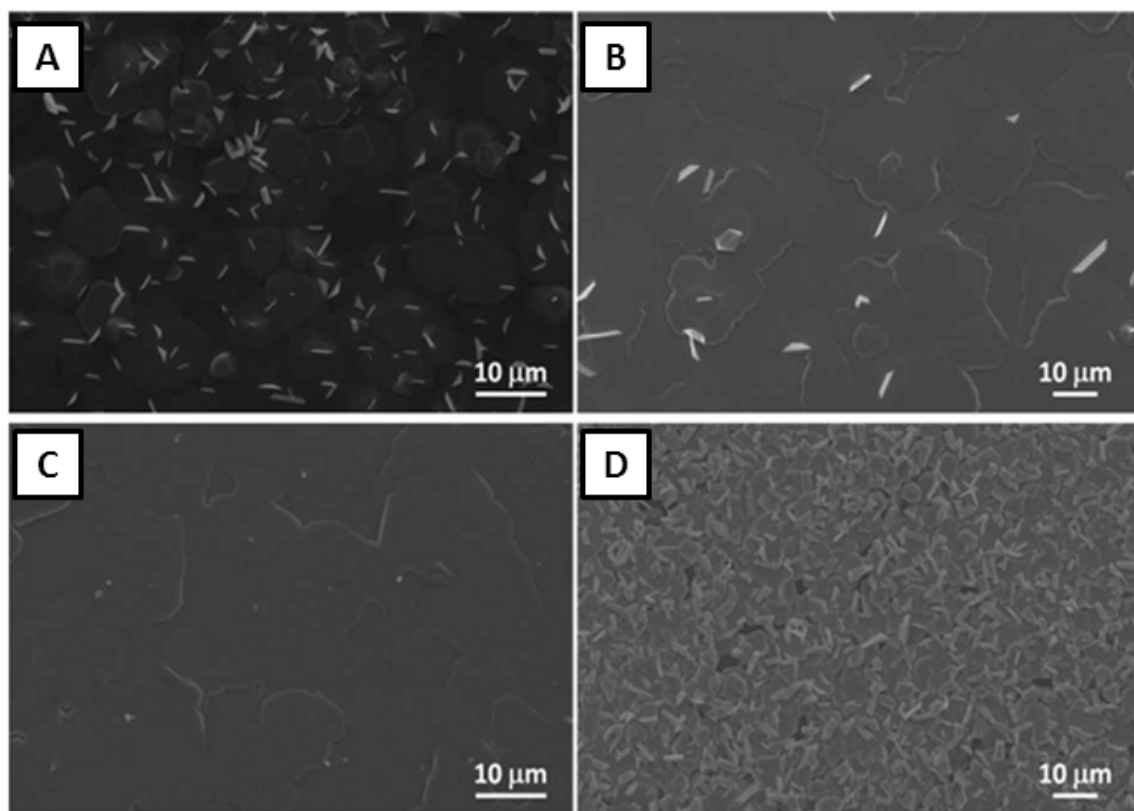


Abb. 4.19.: REM-Aufnahmen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen, hergestellt bei 350, 375 und 400 °C auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  ((A), (B) und (C) und Si(100) (D).

Epitaktische Schichten werden in der Regel auf Substraten gewachsen, die möglichst ähnliche Gitterparameter wie das zu wachsende Material aufweisen. Die vorhandene Gitterfehlانpassung sollte möglichst niedrig sein, um Gitterspannungen zu vermeiden.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristallisiert in einer rhomboedrischen Kristallstruktur und bildet entlang der  $c$ -Achse eine Schichtstruktur mit der Abfolge Te-Sb-Te-Sb-Te. Das hat zur Folge, dass  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten immer tellurterminiert sind und die Anbindung an das Substrat über schwache *van-der-Waals*-Bindungen erfolgt. Daher können die Tetradymite  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auch auf Substraten mit großer Gitterfehlانpassung wie z. B. GaAs<sup>[82]</sup>, Si(111)<sup>[83]</sup> und  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ <sup>[84]</sup> epitaktisch gewachsen werden. Dieser Wachstumsmodus wird als *van-der-Waals*-Epitaxie bezeichnet.

Die Schichtdicke der Filme auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  wächst linear mit steigender Substrattemperatur und erreicht eine maximale Schichtdicke von 750 nm bei 400 °C. Dieses Verhalten spricht für ein kinetisch-kontrolliertes Schichtwachstum, das auch bei Abscheidungen mit dem Precursor  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  (Kapitel 4.1) beobachtet wurde. Abbildung 4.20A zeigt den Film in einem frühen Wachstumsstadium (5 min Abscheidungszeit). Deutlich zu erkennen sind Lücken in dem Film, der nicht vollständig geschlossen ist. Das deutet darauf hin, dass sich zunächst isolierte Nukleationskeime bilden, die zu hexagonalen Kristalliten wachsen die anschließend koaleszieren. Abbildung 4.20D zeigt einen Querschnitt eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films. Dafür wurden die Schicht und das Substrat mechanisch zerbrochen. Der schichtartige Aufbau des Films ist gut zu erkennen.

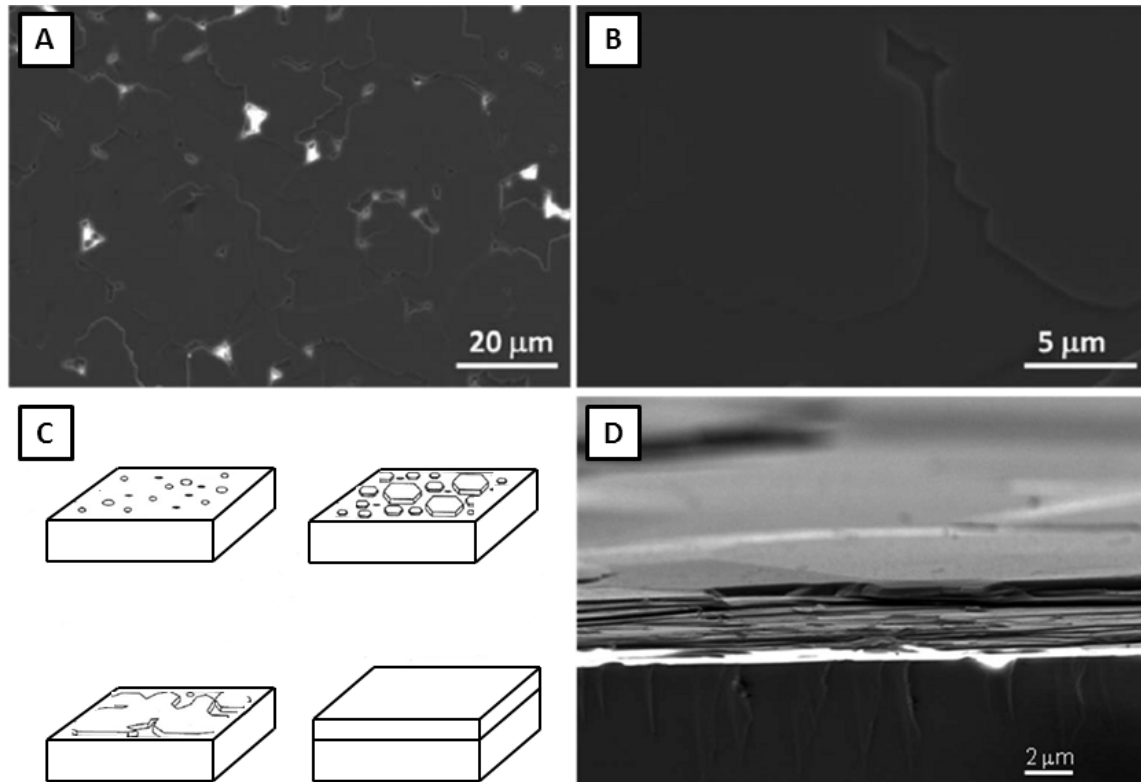


Abb. 4.20.: REM-Aufnahmen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen (A), (B); Wachstumsmodell (C) und Querschnitt (D).

In dem untersuchten Temperaturfenster hängt die chemische Zusammensetzung der Schicht nicht von der Wachstumstemperatur ab, für die Abscheidungen **I-III** wurde mittels EDX ein Sb:Te-Verhältnis nahe 2:3 gefunden.

Das Röntgendiffraktogramm (XRD) eines bei 400 °C auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  hergestellten

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film zeigt scharfe Beugungsreflexe, die auf ein hochkristallines Material hinweisen. Alle Reflexe können dem rhomboedrischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (PDF 15-0874) zugeordnet werden. Der Film zeigt einen starken Textureffekt; es sind nur Reflexe sichtbar, die (00l) ( $l = 3, 6, 12, 15$ )-Flächen zugehörig sind, da der Film epitaktisch in  $c$ -Richtung auf dem Substrat gewachsen ist. Der Reflex bei  $41.6^\circ$  kann dem Substrat zugeordnet werden.

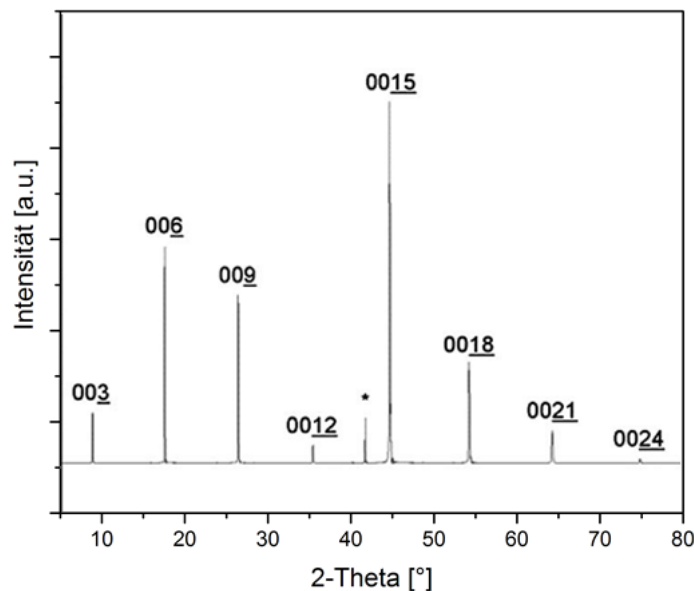


Abb. 4.21.: Röntgendiffraktogramm eines bei  $400^\circ$  hergestellten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Die AFM-Aufnahme in Abbildung 4.22 zeigt die Oberfläche eines glatten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films. Deutlich zu erkennen ist die terrassenförmige Anordnung der einzelnen Schichten. Die Stufenhöhe beträgt etwa 1 nm. Dieser Wert entspricht der Höhe einer Quintuple-Lage. Dieser Befund deutet auf ein lagenweises Wachstum der Schicht, wie es auch für MBE-gewachsene Schichten typisch ist.

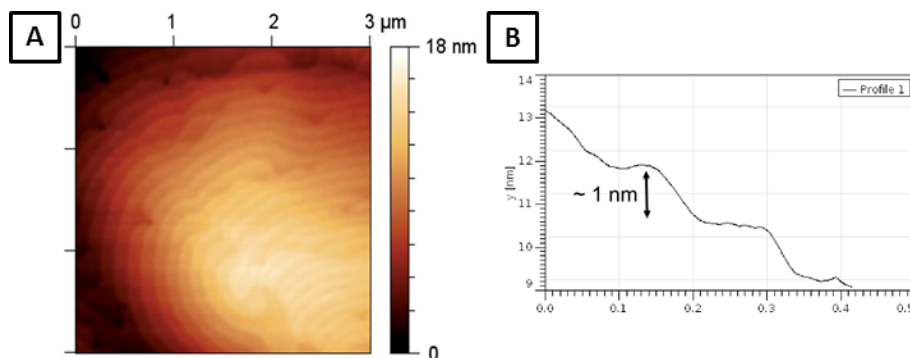


Abb. 4.22.: AFM-Aufnahme eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (A); Stufenprofil eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films (B).



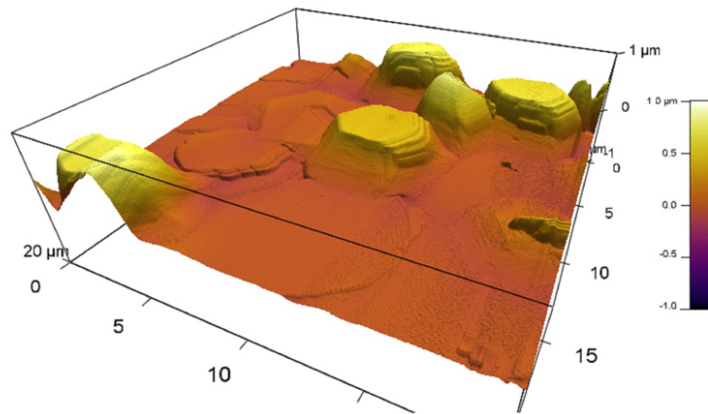


Abb. 4.23.: AFM-Aufnahme eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Abbildung 4.24 zeigt einen Film, dessen Wachstum zu einem frühen Zeitpunkt (nach 5 min) abgebrochen wurde. Die REM-Aufnahme (4.34a) zeigt einzelne, isolierte Plättchen, die noch nicht vollständig koalesziert sind. Ein Elementmapping mittels *Auger*-Elektronenspektroskopie (SAES) zeigt eine homogene Verteilung des Elements Antimon auf dem Film, während Tellur auch in den Zwischenräumen nachgewiesen werden kann. Das lässt darauf schließen, dass der weniger flüchtige Tellurprecursor noch kurze Zeit nach dem Abschalten der Precursorversorgung im Reaktor verbleibt und eine dünne Deckschicht aus Tellur erzeugt.

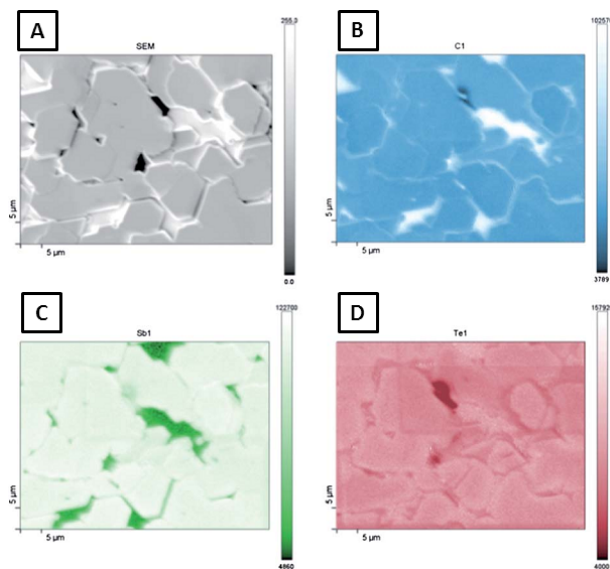


Abb. 4.24.: REM-Aufnahme (A) und AES-Mapping der Elemente Kohlenstoff (B), Antimon (C) und Tellur (D) eines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Films auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Eine bei 400 °C hergestellte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht wurde mithilfe eines PPMS-Systems (DynaCool QuantumDesign) hinsichtlich des elektrischen Schichtwiderstandes charakteri-

siert. Dabei wurde ein Wechselstrom (1 mA) mit einer Frequenz von 12.2 Hz und eine Abtastrate von  $0.5 \text{ s}^{-1}$  verwendet. Um die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zu bestimmen, wurde die Proben temperatur im Bereich zwischen 4-400 K mit einer Heizrate von  $10 \text{ Kmin}^{-1}$  variiert. Da der Abstand der verwendeten Messspitzen der Vierpunktmessung untereinander wesentlich größer als die Schichtdicke ist, kann der Schichtwiderstand  $\rho$  über die folgende Gleichung berechnet werden.

$$\rho = \frac{\pi V}{\ln(2I)} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $I$  der an den äußeren Elektronen angelegte Messtrom und  $V$  der gemessene Spannungsabfall zwischen den beiden inneren Elektroden. Der gemessene Schichtwiderstand zeigt ein metallisches Verhalten, wobei der Ladungsträgertransport durch das Volumenmaterial dominiert und monoton mit der Temperatur ansteigt. Ein ähnliches Verhalten wurde kürzlich über ALD-gewachsene  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Dünnschichten berichtet<sup>[85]</sup>. Während sich der Schichtwiderstand über den Temperaturbereich verzehnfacht, erhöht sich der Schichtwiderstand der ALD-gewachsenen in dem gleichen Temperaturbereich moderat um den Faktor 1.5. Es ist daher anzunehmen, dass der MOCVD-Film eine hohe Ladungsträgerkonzentration ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) aufweist, die auf intrinsische Defekte wie die für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  typischen *antisite*-Defekten zurückzuführen ist. Die Ladungsträgerkonzentration sollte dabei über den Temperaturbereich konstant sein, daher ist der steigende Schichtwiderstand auf die Abnahme der Ladungsträgermobilität zurückzuführen. Aufgrund des hohen Dotierungsgrades der Probe ist eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration durch thermische Anregung der Ladungsträger über die Bandlücke nicht im Verlauf der Widerstandskurve zu beobachten bzw. hat nur einen vernachlässigbaren Einfluss. Im Vergleich dazu wurde von einer ALD-gewachsenen Probe eine Stabilisierung des Schichtwiderstandes um 350 K berichtet.

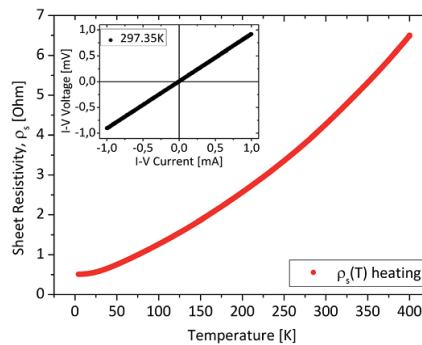


Abb. 4.25.: Anhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Temperatur.

Zusätzlich zu den Messungen der elektrischen Transporteigenschaften wurden Messun-

gen des Seebeck-Koeffizienten durchgeführt. Dazu wird die Schicht, wie auf der Abbildung 4.26B dargestellt, zwischen einer heißen und einer kalten Elektrode eingespannt. Der an der Schicht herrschende Temperaturgradient wird durch zwei Thermoelemente gemessen. Simultan wird die elektrische Leitfähigkeit der Schicht gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.26A dargestellt.

Der Seebeck-Koeffizient steigt mit steigender Temperatur an und erreicht den Maximalwert von  $110 \mu\text{VK}^{-1}$  bei  $200^\circ\text{C}$ . Die elektrische Leitfähigkeit sinkt von  $3750 \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur auf  $1750 \text{ Scm}^{-1}$  bei  $200^\circ\text{C}$ .

Aus dem Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich ein maximaler Power-Faktor von  $4.0 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

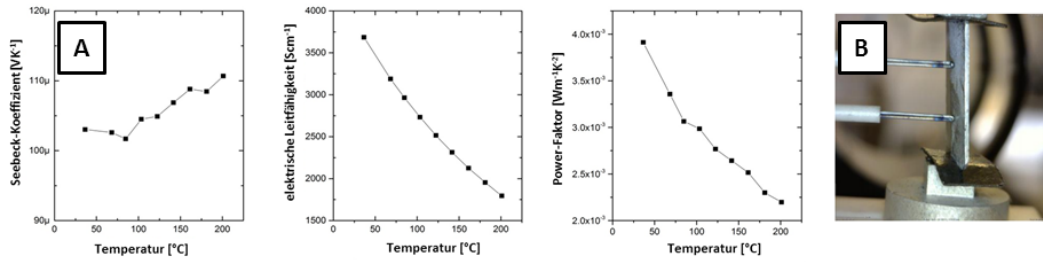


Abb. 4.26.: Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Temperatur (A) und Messgeometrie (B).

Die Bandstruktur der Oberfläche der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten wurde mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt. Bemerkenswert ist, dass winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) bislang nicht an MOCVD-gewachsenen Schichten durchgeführt wurden. Das PE-Spektrum zeigt die Sb- und Te-*core level* ohne zusätzliche Komponenten. Das Übersichts-ARPES-Spektrum des Valenzbandes zeigt intensive Strukturen bei einer Bindungsenergie von 0.8 eV sowie schwächere Strukturen nahe  $E_F$ , die bei einer Photonenenergie von 16 bzw. 17 eV, jedoch nicht bei 21 eV sichtbar sind. Abbildung 4.27 zeigt den Bereich nahe  $E_F$  für Photonenenergien im Bereich zwischen 16 und 18 eV, die den topologischen Oberflächenzustand abbilden. Dieser Oberflächenzustand wurde bereits theoretisch und experimentell in ARPES-Messungen bei verschiedenen Photonenenergien (8.44,<sup>[86]</sup> 21.2,<sup>[70]</sup> 24,<sup>[86]</sup> 55 eV<sup>[87]</sup>) untersucht.

Der Wechsel der Photonenenergie erlaubt es, die senkrecht Komponente des Elektronenwellenvektors  $k_z$  zu variieren. Auf diesem Weg können Merkmale der dreidimensionalen Dispersion von Merkmalen der zweidimensionalen Dispersion unterscheiden werden. Die identische E vs.  $k_{II}$  Dispersion in Abbildung 4.28 beweist den zweidimensionalen Charakter. Die Intensität dagegen ist abhängig von der  $k_z$ -Abhängigkeit der Volumenbandstruktur. Das kann bei 18 eV als Verschiebung der maximalen Intensität beobachtet werden, sodass bei 22 eV der Oberflächenzustand nicht mehr erkennbar ist.

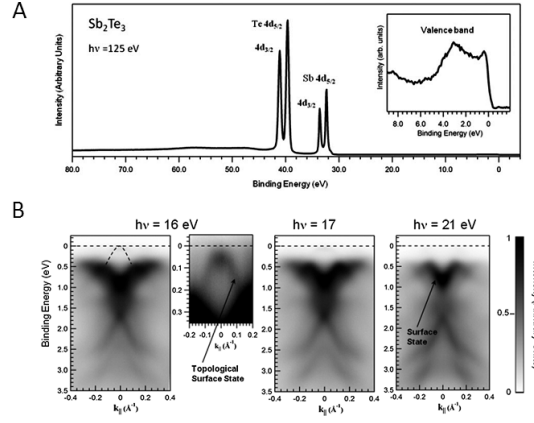


Abb. 4.27.: Winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum.

Die Intensität nahe der Fermienergie bei 16 eV verschiebt sich mit steigender Photonenenergie zu niedrigeren Bindungsenergie und kreuzt  $E_F$  bei 18 eV. Diese Intensität stammt direkt von Zuständen des Volumenvaleenzbandes, das in dem kompletten unteren Dirac-Kegel bis zu Dirac-Punkt stammt, wie Berechnungen zeigten. Durch diese Zustände, dass für den topologischen Transport sich das Fermi-Level im oberen Bereich des Dirac-Kegels befindet. Die durch die Theorie vorausgesagte lineare Verteilung wurde gegen die bei 16.5 eV erhaltenen Daten gefittet. Die extrapolierten Daten ergeben eine Fermi-Geschwindigkeit von  $2.72 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ . Dieser Wert ist in grober Übereinstimmung mit Messungen an einem Einkristall ( $3.8 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ ) und DFT-Rechnungen ( $3.2 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ ) und einem Dirac-Punkt ca. 30 meV über dem Fermi-Level. Die Oberfläche ist demnach leicht dotiert mit Defektelektronen. Die Berechnungen zeigen, dass die Volumenvaleenzband-Zustände bis zum Dirac-Punkt reichen, so dass die Defektelektronendotierung anzeigt, dass das Fermi-Level durch das Volumenvaleenzband schneidet.

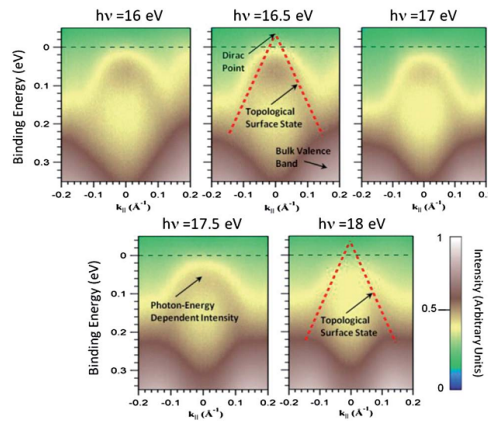


Abb. 4.28.: Winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum.

### 4.2.2. MOCVD-Wachstum epitaktischer $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme

Die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  können durch Substitution mit Bismut deutlich verbessert werden, da dessen höhere Elektronegativität die Neigung zur Ausbildung von *antisite*-Defekten, der Besetzung von Tellurpositionen durch Pniktogenatome, deutlich verringert und so die Ladungsträgerkonzentration senkt und zu einem erhöhten Seebeckkoeffizienten führt. Die Transporteigenschaften von  $p$ -leitenden  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Einkristallen wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht und ein Maximum für  $Z = 3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  gefunden, während für  $p$ -leitende  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Nanokomposite  $Z = 3.52 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  die Zusammensetzung  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  gemessen wurde. *Poudel et al.* stellten  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  mit eingebetteten Nanostrukturen her, dass einen sehr hohen ZT-Wert von 1.4 bei 100 °C aufwies. *Xie et al.* berichteten über  $p$ -leitendes  $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3$  mit einem ZT von 1.56 bei Raumtemperatur.

Während die Synthese von  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  als Volumenmaterial und in nanostrukturierter Form, an zahlreichen Beispielen demonstriert wurde, gibt es nur wenige Berichte über das Wachstum von  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Dünnschichten und deren Eigenschaften. Ternäre  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme wurden beispielsweise über MBE, PVD, mechanischen Legieren, DC-Magnetronspitzen und Elektrodeposition hergestellt. Dabei wurde in der Regel nur ein kleiner Bereich von  $x$  variiert. Viele dieser Methoden erzeugen polykristalline Filme mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich  $10^{20}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , währenddessen der für Thermoelektrika optimale Bereich um  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Die metallorganische Gasphasenabscheidung wurde bereits häufiger zur Erzeugung von hochwertigen, binären  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , sowie von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Übergitterstrukturen, jedoch weit weniger intensiv zur Herstellung ternärer  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme genutzt. So wurden beispielsweise die Kombination der Precursoren  ${}^i\text{Pr}_2\text{Te}$ ,  $\text{Me}_3\text{Bi}$  und  $\text{Et}_3\text{Sb}$  erfolgreich eingesetzt.

In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass mit den Precursoren  ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  das Wachstum von epitaktischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten bei 400 °C möglich ist. Um das Wachstum  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme ( $0 < x < 1$ ) zu ermöglichen, wurde der Bi-Precursor  $\text{Et}_3\text{Bi}$  ausgewählt. Das thermische Verhalten dieses Precursors wurde mittels DSC untersucht.  $\text{Et}_3\text{Bi}$  zerfällt bei 227 °C in einem ähnlichen Temperaturfenster wie der verwendete Sb-Precursor  ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ . Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf der DSC-Kurven von  $\text{Et}_3\text{Bi}$  (rot) und  ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$  (schwarz) im Vergleich.

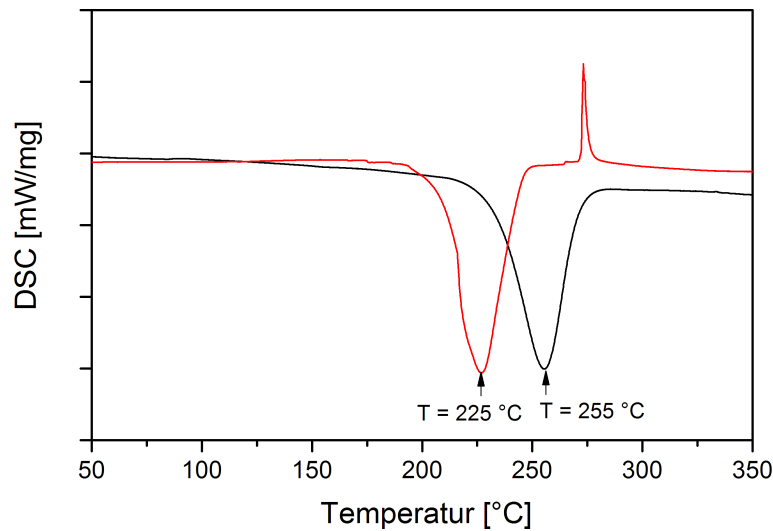


Abb. 4.29.: DSC-Kurven der Precursoren  $\text{Et}_3\text{Bi}$  (rot) und  $i\text{Pr}_3\text{Sb}$  (schwarz).

Das Filmwachstum mit den Precursoren  $\text{Et}_3\text{Bi}$ ,  $i\text{Pr}_3\text{Sb}$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  wurde in einem Kaltwandreaktor (siehe Kapitel 0.1) innerhalb von 15 min mit einer Substrattemperatur von  $400\text{ °C}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  mit einem Reaktordruck von 10 mbar durchgeführt. Um den Precursorfluss zu kontrollieren, wurde die Temperatur der Vorratsbehälter (*Bubbler*) bei konstantem Trägergasstrom variiert ( $\text{Et}_3\text{Bi}$ :  $-50\text{ °C}$  bis  $-30\text{ °C}$ ;  $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ :  $-25\text{ °C}$  bis  $-5\text{ °C}$ ;  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ :  $+20\text{ °C}$ ). Die Abscheidungsparameter sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.4.: Abscheidebedingungen für das Wachstum von  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Abscheidung	Substrat	Temperatur	Bi-Fluss	Sb-Fluss	Te-Fluss
<b>I</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$400\text{ °C}$	5 sccm	40 sccm	40 sccm
<b>II</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$400\text{ °C}$	5 sccm	40 sccm	40 sccm
<b>III</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$400\text{ °C}$	5 sccm	40 sccm	40 sccm
<b>IIII</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$400\text{ °C}$	5 sccm	40 sccm	40 sccm
<b>V</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$400\text{ °C}$	5 sccm	40 sccm	40 sccm

Abbildung. 4.30A zeigt eine REM-Aufnahme einer ternären  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Die Schicht ist vollständig geschlossen und besitzt eine glatte Oberfläche. Es ist kein Einfluss der Substitution mit Bismut auf die Schichtmorphologie feststellbar. Wie das unsubstituierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  wächst  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  auf Si(100) in Form sehr rauer Filme, bestehend aus einzelnen, senkrecht zum Substrat stehenden, Hexagons.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels EDX bestimmt. Für alle Abscheidungen wurde ein (Bi/Sb):Te-Verhältnis nahe der idealen Zusammensetzung von 40:60 gefunden. Alle Filme zeigen ein leichtes Tellurdefizit, was typisch ist für

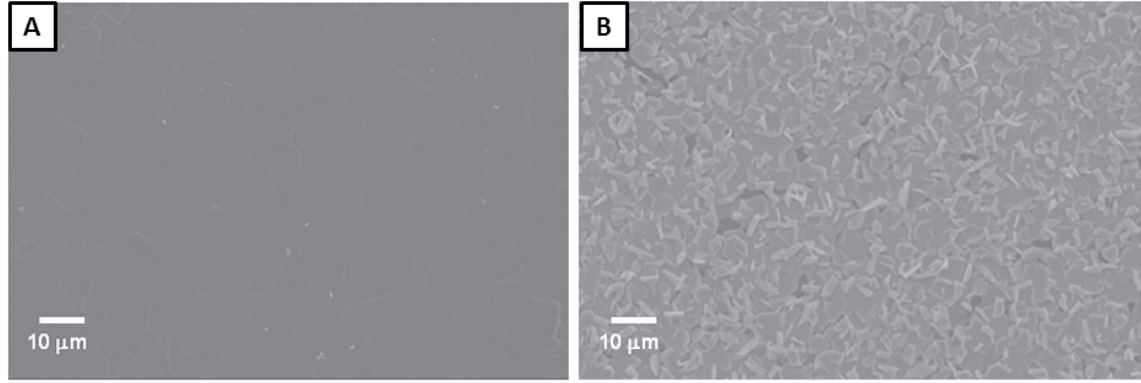


Abb. 4.30.: REM-Aufnahmen einer  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (A) und  $\text{Si}(100)$  (B).

Metalltelluridfilme.

Tab. 4.5.: EDX-Ergebnisse der  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Filme.

Abscheidung	x	Bi (at-%)	Sb (at-%)	Te (at-%)
<b>I</b>	0	—	40.5	59.5
<b>II</b>	0.25	9.3	31.2	59.3
<b>III</b>	0.5	21.3	19.4	59.3
<b>IIII</b>	0.75	30.9	9.5	59.6
<b>V</b>	1	40.1	—	59.1

In Abbildung 4.31A sind Röntgendiffraktogramme für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (schwarz),  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  (rot) und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (blau) abgebildet. Alle Diffraktogramme entsprechen der phasenreinen, rhomboedrischen Tetradymitstruktur. Es wurden keine Reflexe für andere Phasen wie z.B.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  oder elementarem Te gefunden. Entsprechend dem  $c$ -orientiertem Wachstum der Schicht wurden nur Reflexe beobachtet, die den (00l)-Flächen ( $l = 3, 6, 9, 12$ ) entsprechen, andere Reflexe sind vollständig unterdrückt.

Im Gegensatz dazu zeigt das Diffraktogramm der auf  $\text{Si}(100)$  gewachsenen  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schicht (Abbildung 4.31B) einen ausgeprägten Textureffekt mit stark erhöhten Intensitäten der (00l)-Reflexe, zudem sind jedoch weitere Reflexe deutlich sichtbar.

Um die Textur der  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  und  $\text{Si}(100)$  näher zu untersuchen, wurden jeweils Polfiguren für den (006)-Reflex (Abbildung 4.32) aufgenommen. Während die bei  $400\ ^\circ\text{C}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -gewachsene Schicht nur einen scharfen Reflex durch das epitaktische Wachstum zeigt, erzeugen die freistehenden Kristallite der Schicht auf  $\text{Si}(100)$  ein komplexeres Muster.

Die AFM-Aufnahme einer Oberfläche einer bei  $400\ ^\circ\text{C}$  hergestellten  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schicht zeigt einen terrassenartigen Aufbau der Schicht, mit ca.  $1\ \text{nm}$  Stufenhöhen entsprechend einer Quintuple-Lage. Die gleichen Beobachtungen wurden auch für un-



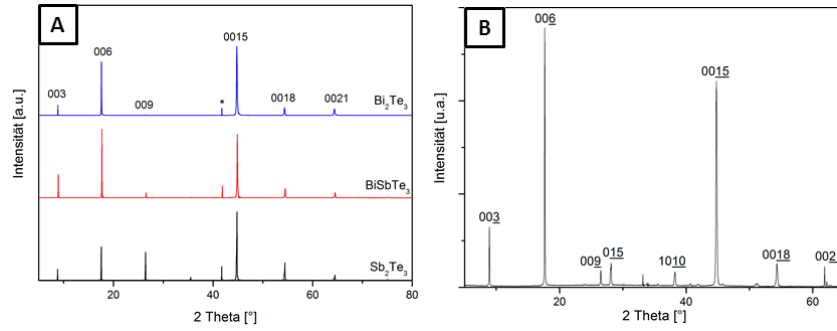


Abb. 4.31.: Röntgendiffraktogramme von  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (A) und  $\text{Si}(100)$  (B).

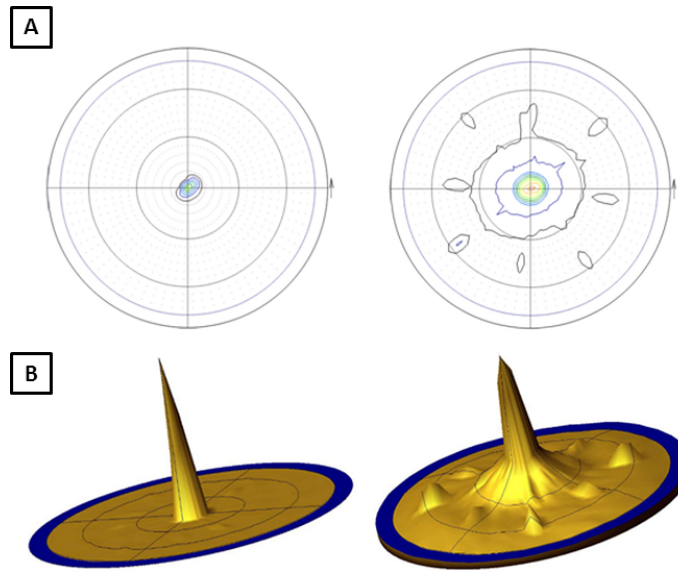


Abb. 4.32.: Polfiguren des (006)-Reflexes von  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (A) und  $\text{Si}(100)$  (B).

substituierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden (Kapitel 4.2) gemacht, demnach hat die Substitution mit Bismut keinen Einfluss auf das Schichtwachstum.

XPS ist eine sehr oberflächensensitive Methode, die es, neben der quantitativen und qualitativen Analyse, erlaubt, die chemische Umgebung eines Elements zu bestimmen. Eine XPS-Messung eines bei  $400^\circ\text{C}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  gewachsenen  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Films zeigt die erwarteten Signale für Bi  $4f_{7/2}$  und Bi  $4f_{5/2}$  bei 157.5 und 162.8 eV, Sb  $3d_{3/2}$  und Sb  $3d_{5/2}$  bei 538.3 und 528.8 eV sowie Te  $3d_{3/2}$  und Te  $3d_{5/2}$  bei 582.9 und 572.5 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für die Bindungsenergien in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ein Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Zusätzlich zu diesen Signalen ist für jedes Element ein zweiter Signalsatz mit höherer Bindungsenergie, die den Bindungsenergie in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  entspre-



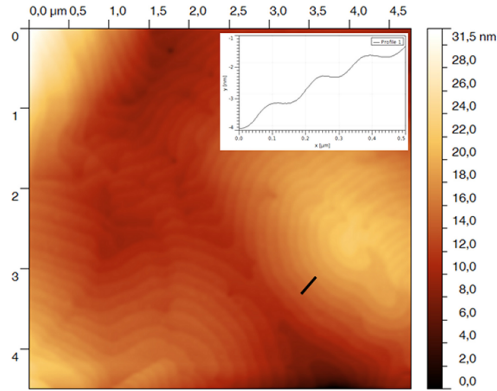


Abb. 4.33.: AFM-Aufnahme einer  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

chen. Da nur ein O 1s Signal bei 350.3 eV sichtbar ist, kann darauf geschlossen werden, dass die Filmoberfläche mit einer dünnen  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_{3-x}\text{O}_x$ -Schicht bedeckt ist, die durch den Transport und die Lagerung an Luft entstanden ist. Dass diese Oxidation nicht schon zum Zeitpunkt des Schichtwachstums entstanden ist, konnte durch ein elementaufgelöstes Tiefenprofil nachgewiesen werden. Dieses zeigt die starke Abnahme der oxidierten Spezies schon nach dem Abtragen weniger Atomlagen. Nach einem kurzen Beschuss (3 min) der Oberfläche mit Argonionen bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV, entsprechend einer Abtragung von  $10 \text{ nm}^1$ , entsprechend 10 Quintuple-Lagen, ist keine oxidierte Spezies oder Kohlenstoff nachweisbar. Das Tiefenprofil zeigt eine nahezu konstante Verteilung entlang der Wachstumsrichtung, wohingegen die Oberfläche leicht tellurreich ist, aufgrund der längeren Reaktorverweilzeit des vergleichsweise schwerer flüchtigen Te-Precursors. Dies ist in guter Übereinstimmung mit SAES-Untersuchungen der Oberfläche von MOCVD-gewachsenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten (Kapitel 4.2).

Eine TEM-Lamelle wurde mittels FIB hergestellt. Bei dieser Technik wird zunächst mit Galliumionen so viel Material abgetragen, dass eine freistehende Lamelle entsteht, die aus der Schicht entnommen und weiter gedünnt werden kann. Da sich die verwendete Lamelle während des Prozesses bewegt hat, konnte die minimale Dicke der Probe nicht erreicht werden. Abbildung 4.36A zeigt eine TEM-Aufnahme mit geringer Vergrößerung.

Deutlich zu erkennen sind die beiden Platinschichten, die zu Schutz der Schicht vor dem FIB-Prozess aufgetragen wurden, die etwa 450 nm dicke  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ -Schicht und das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Eine Aufnahme bei höherer Vergrößerung (Abbildung 4.36B) zeigt einen scharfen Übergang zwischen Film und Substrat, eine andere Phase an der Grenzfläche konnte nicht beobachtet werden. Trotz der ungünstigen Filmdicke sind lattice

<sup>1</sup>an Si kalibriert

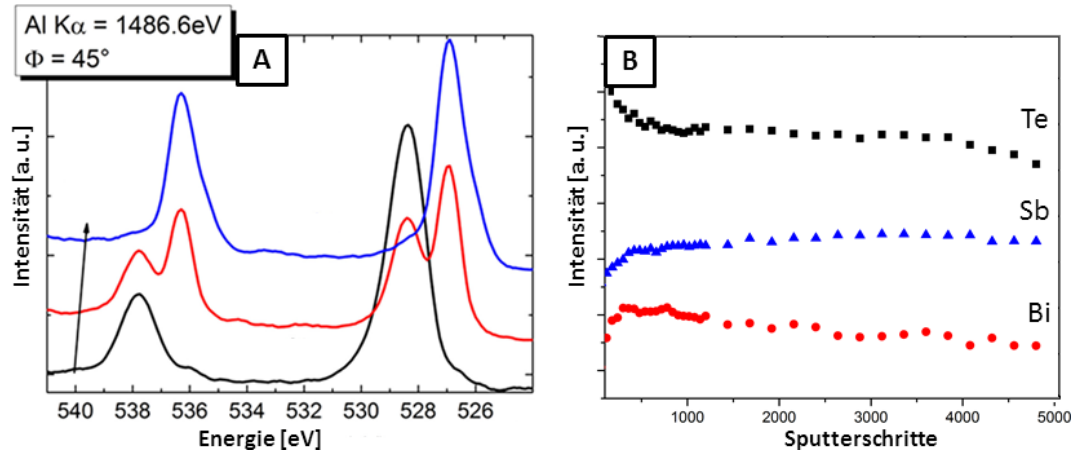


Abb. 4.34.: XPS-Messung nach verschiedenen Sputterzyklen (A) und XPS-Tiefenprofil (B).

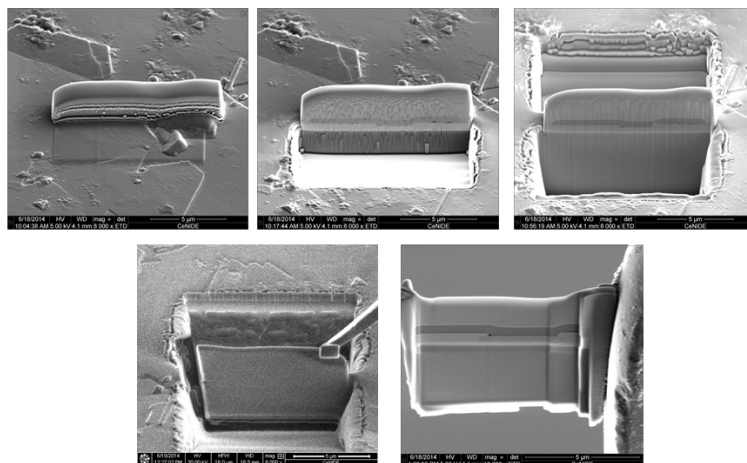


Abb. 4.35.: Präparation einer TEM-Lamelle mittels FIB.

fringes mit einem Abstand von 1 nm parallel zum Übergang im Filmmaterial erkennbar. Der Abstand entspricht dem  $d$ -Abstand der  $\{0003\}$ -Flächen in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ . Die Gitterfehlانpassung zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  wurde auf 5.6 % für die  $d$ -Abstände  $\{1210\}$  und 9.3 % für die entsprechenden  $d$ -Abstände  $\{0006\}$  entlang der  $c^*$ -Achse in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\{00015\}$   $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  bestimmt.

Das SAED-Beugungsmuster ist in Abbildung 4.37 für das Substrat (A), den Substrat-Film-Übergang (b) und den Film (c) entlang der  $[10-10]$ -Achse in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  dargestellt. Die 000 $l$ -Reflexe des Substrats und des Films liegen parallel zueinander, entsprechend einem  $c$ -orientiertem Wachstum des  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  auf der Substratoberflächen.

Die *in-plane*-Orientierung zeigt eine perfekte Hexagon auf Hexagon-Orientierungsbeziehung. Die  $\{1210\}$ -Gitterflächen des Substrats und des Films fallen mit einer kleinen

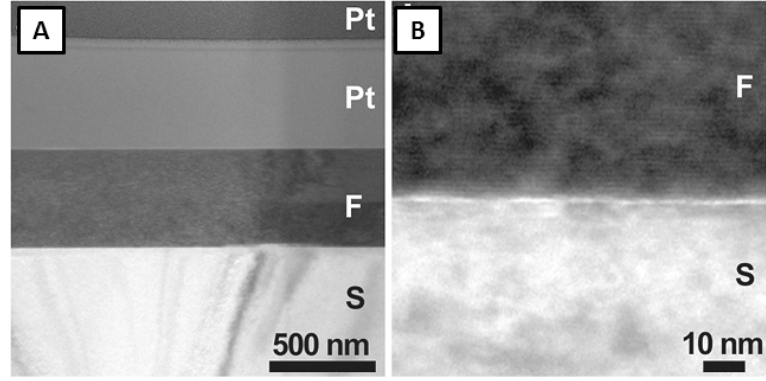


Abb. 4.36.: TEM-Aufnahmen eines Schichtquerschnitts.

Fehlanpassung in 01-10-Richtung zusammen, ebenso stimmen  $\{1210\}$ -Gitterflächen von Film und Substrat mit der 2-1-10-Zonenachse überein. Der Abstand der Bragg-Punkte vom Ursprung des reziproken Gitters ist im Substrat kleiner als für den Film, daher sind die  $d$ -Abstände für den Film größer verglichen mit denen des Substrats, was gut mit den größeren *in-plane*-Gitterparametern des Substrats übereinstimmt.

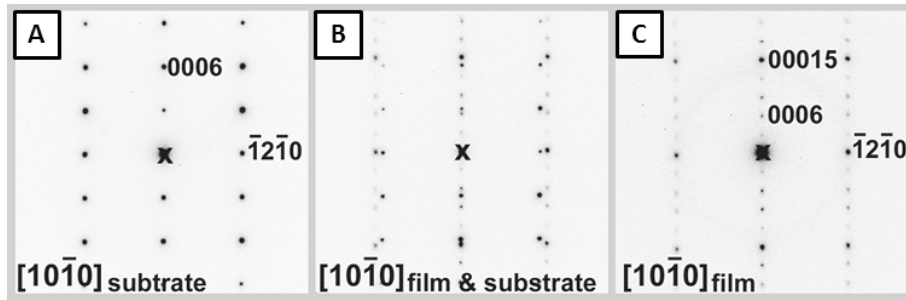


Abb. 4.37.: SAED-Beugungsmuster für das Substrat (A), Übergang Substrat-Film (B) und Film (C).

Die *in-plane*-Transporteigenschaften der  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  wurden mit Halleffektmessungen in *van-der-Pauw*-Geometrie gemessen, um die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration  $n$ , der Ladungsträgermobilität  $\mu$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Bismutkonzentration  $x$  zu bestimmen. Für den unsubstituierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film wurde mit  $330 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  eine hohe Ladungsträgermobilität gemessen, die vergleichbar ist mit Werten für Einkristalle und andere, texturierten Schichten, die mit ALD<sup>[64]</sup>, MBE<sup>[88]</sup> oder MOCVD<sup>[89]</sup> gewachsen wurden. So berichteten *Zhang et al.* einen Mobilität von  $305 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für einen 121 nm dicken, MBE-gewachsenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film auf Si(111). Für ALD-gewachsen Filme berichteten *Nielsch et al.* einen vergleichbaren Wert von  $270 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Diese Werte sind signifikant höher, vergleichen mit den höchsten Werten, die *Giani et al.* für polykristalline Filme berichtet.<sup>[90]</sup> Die Ladungsträgermobilität ist in *c*-orientiert gewachsenen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - oder  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten im Vergleich zu

polykristallinen Filmen deutlich erhöht, da der Transport entlang der  $ab$ -Fläche, senkrecht zur  $c$ -Achse, bevorzugt ist.

Mit steigendem Bismutgehalt sinkt  $\mu$  auf einen Minimalwert von  $244 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für  $x = 0.63$ . Wird der Bismutgehalt weiter erhöht, steigt  $\mu$  wieder leicht an und erreicht  $260 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für unsubstituiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .<sup>[64]</sup> Ein vergleichbarer Verlauf von  $\mu$  wurde für heißgepresstem  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  beobachtet.<sup>[91]</sup> Ein vergleichbares Verhalten von  $\mu$  für bismutreiches  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  wurde von *Kadim et al.* für Proben berichtet, die in einer Festkörperreaktion in einem Mikrowellenreaktor hergestellt wurden und erklärten dieses Verhalten mit einer Abnahme der Gitterdefekte und dem damit verbundenen verringerten Einfluss der Legierungsstreuung.<sup>[92]</sup>

Das unsubstituierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist  $p$ -leitend mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $n = 9.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Mit steigendem  $x$  fällt  $p$  auf einen Minimalwert von  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für  $x = 0.63$ . Ähnlich wie die Mobilität steigt  $n$  mit steigendem  $x$  wieder leicht an und erreicht für unsubstituiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  einen Wert von  $n = 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Defektelektronen werden durch die Bildung von *antisite*-Defekten, der Besetzung von Tellurplätzen im Tetradymitgitter durch Metallatome, gebildet. Die Bildungsenergie dieser Defekte steigt mit zunehmender Polarität der Bindung. Aufgrund der höheren Elektronegativität von Bismut verglichen mit Antimon wird die Bildung dieser Defekte mit steigendem Bismutgehalt zunehmend unterdrückt.

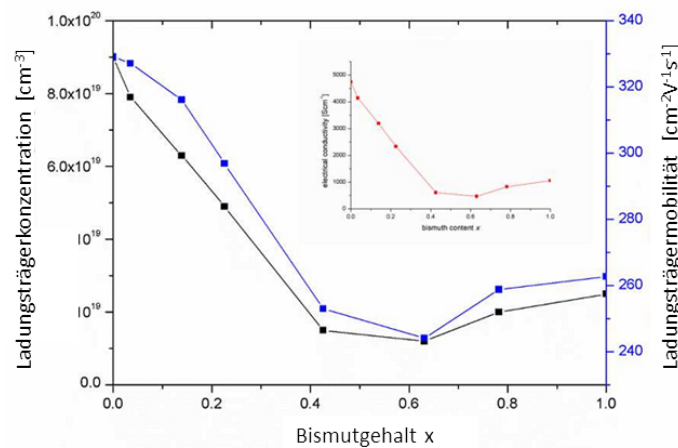


Abb. 4.38.: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität, sowie der elektrischen Leitfähigkeit (Inset) von der Bismutkonzentration.

### 4.3. Heißwandepitaxie

In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass der MOCVD-Prozess eine geeignete Methode zur Herstellung epitaktischer  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten bei 400 °C ist. Die Oberflächen dieser Schichten weisen großflächig eine niedrige Oberflächenrauigkeit auf, allerdings konnte mittels AFM gezeigt werden, dass diese Schichten zur Bildung hexagonaler Inseln neigen, die aus der Schicht herausragen (Abbildung 4.23, Kapitel 4.1). Diese Schichten sind nicht für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit epitaktischer  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten mittels 3- $\omega$ -Methode geeignet. Daher wurde versucht, hochwertige und glatte epitaktische  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten mittels Heißwandepitaxie (HWE) herzustellen. Dieses Verfahren beruht auf dem thermischen Verdampfen des Zielmaterials in einen beheizten Rohrreaktor im Vakuum und zählt damit zu den Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD). Die HWE ist eine einfache, robuste und schnelle Methode, die bereits zur Herstellung von Dünnschichten verschiedenster Materialien verwendet wurde.<sup>[93]</sup> Diese Schichten weisen eine hohe Kristallqualität auf, da die Abscheidung nahe am thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Da ein HWE-Reaktor im Gegensatz zu einem MOCVD-Reaktor keine inneren Einbauten wie etwa eine Substratheizung besitzt, kann dieser unkompliziert gereinigt werden und so ein hoher Probendurchsatz erreicht werden.

*Charar et al.* nutzten einen HWE-Reaktor zur Herstellung von vergleichsweise dicken (2.4-3.4  $\mu\text{m}$ )  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_3$ -Schichten auf Si und  $\text{SiO}_2$ , wobei die auf  $\text{SiO}_2$  hergestellten Schichten deutlich bessere elektrische Eigenschaften aufwiesen. Bei einer Verdampfertemperatur von 470 °C und einer Substrattemperatur von 320 °C wurde ein 2.3  $\mu\text{m}$  dicker  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Film mit einer moderaten Ladungstragerkonzentration von  $1.77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und einer hohen Ladungsträgermobilität ( $169 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) und einen hohen Seebeck-Koeffizienten ( $218 \mu\text{VK}^{-1}$ ) hergestellt. Unter Verwendung einer zusätzlichen Tellurquelle konnte auch ein *n*-leitender Film hergestellt werden.<sup>[94]</sup> Das HWE-Wachstum wurde intensiv von der Arbeitsgruppe von *Takagaki* untersucht. Diese untersuchten die Abscheidung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf Si(100)- und GaAs(111)-Substraten<sup>[95]</sup> sowie auf Übergangsmetallen<sup>[96]</sup>, das Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf InAs(111)<sup>[96]</sup> und von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf InP<sup>[97]</sup>. Sie beobachteten eine starke substrat- und temperaturabhängigkeit des Filmwachstums, die häufig in sehr raue und nicht geschlossene Schichten resultierte.

Wird der Precursor nicht im dynamischen, sondern im statischen Vakuum verdampft, wird das Verfahren als CSVT (*closed space vapour transport*) bezeichnet. Dieses Verfahren wurde von *Vigil et al.* zur Herstellung von texturierten, sehr rauen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Filmen

mit einem Seebeckkoeffizienten von  $255 \mu\text{VK}^{-1}$  und einem Powerfaktor von  $20.5 \times 10^{-4} \text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen Seebeck-Koeffizienten von  $108 \mu\text{VK}^{-1}$  und einem Powerfaktor von  $3.8 \times 10^{-4} \text{W/K}^{-2}\text{m}^{-1}$  benutzt.

##### 4.3.1. HWE-Wachstum von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten

Abscheidungsexperimente wurden in einem HWE-Reaktor, bestehend aus einem 40 cm langen Quarzglasrohr (Durchmesser 2 cm), einem Massenflusscontroller zur Regelung des Trägergasstroms (Argon) und einer regelbaren Membranpumpe, durchgeführt. Das Reaktorrohr wird durch einen 20 cm langen Röhrenofen beheizt, der entlang der Reaktorachse verschoben werden kann. Als Precursorbehälter wird eine Molybdänpfanne mit einer Verdampferfläche von  $5 \text{ cm}^2$  verwendet, dessen Position innerhalb des Reaktors magnetisch verändert werden kann. Um die Precursorpfanne mit einer gleichmäßigen, dünnen Precursorschicht zu beladen, wird das Precursorpulver zunächst in Chloroform dispergiert und in die Pfanne gefüllt. Dieses Vorgehen ermöglicht das gleichmäßige und nahezu vollständige Verdampfen des Precursors und verhindert, dass sich loses Pulver während der Positionierung der Pfanne verschiebt. Wird eine zu kleine Verdampferfläche gewählt oder diese mit einer zu dicken Precursorschicht beladen, kommt es zu Sinterprozessen und der Verdampfungsprozess wird ungleichmäßig und unvollständig.

HWE-Abscheidungsexperimente mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver als Precursor wurden in einem Heißwandreaktor auf  $\text{Si}(100)$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  bei einer Verdampfertemperatur von  $550^\circ\text{C}$  durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon (35 sccm) verwendet und der Reaktordruck konstant auf 20 mbar gehalten. Der HWE-Prozess ist in drei Schritte unterteilt (Abbildung 4.39).

Im ersten Schritt wird zunächst das Substrat auf die Substrathalterung montiert und diese 6 cm ausgehend vom Reaktorausgang platziert. Die beladene Verdampferpfanne wird außerhalb des Röhrenofens positioniert. Anschließend wird der Reaktor innerhalb von 30 min auf  $550^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten.

Im zweiten Schritt wird die Verdampferpfanne magnetisch in die heiße Reaktorzone geschoben. Der ideale Anstand zwischen Substrat und Verdampfer beträgt 3 cm.

Im dritten Schritt wird nach 15 min die Reaktorheizung ausgeschaltet und der Röhrenofen nach rechts verschoben, um eine schnelle Abkühlung des beschichteten Substrats zu erreichen.

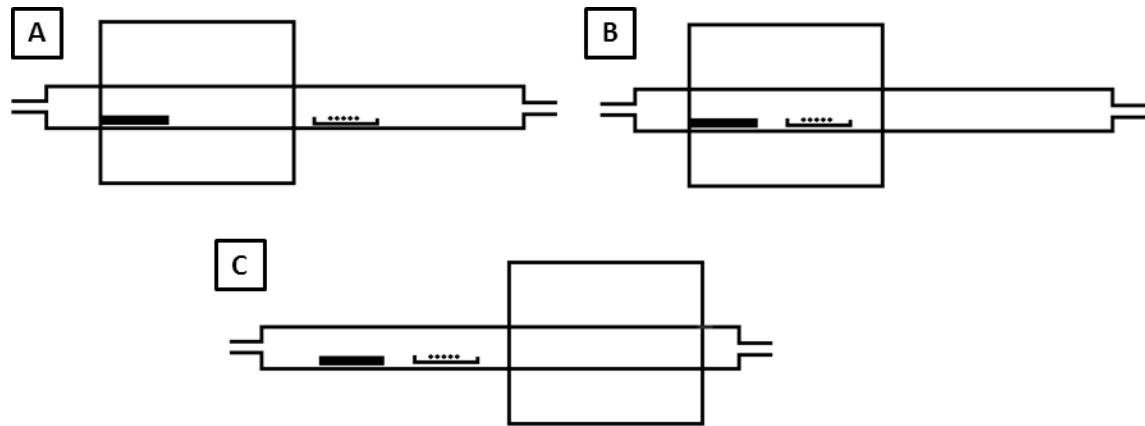


Abb. 4.39.: Schematische Durchführung des HWE-Prozesses.

Als Substrathalter wird ein 6 cm Edelstahlstreifen verwendet, der in sechs Blöcke unterteilt ist. Der Substrathalter wird abschließend mit dem Reaktorausgang positioniert und erlaubt so die exakte Platzierung der Substrate im Reaktor.

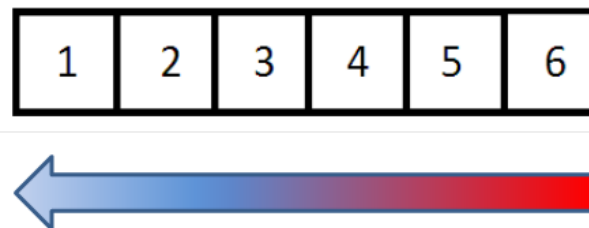


Abb. 4.40.: Positionierung des Substrathalters innerhalb des Temperaturgradienten ausgehend vom Reaktorzentrum zum Reaktorausgang. Der Pfeil gibt die Flussrichtung des Trägergases an.

Abbildung. 4.41 zeigt das Reaktorrohr nach einer HWE-Abscheidung. Der Reaktorausgang ist markiert. Ausgehend vom Reaktorausgang ist eine ca. 6 cm lange Abscheidungszone erkennbar, die sich in zwei Zonen unterteilen lässt. Die erste Zone im kälteren Reaktorteil erscheint schwarz, während die zweite Zone, die sich in dem heißeren Reaktorteil befand, silber glänzend erscheint. Am Ende dieser Zone sind isolierte Kristallite zu erkennen.

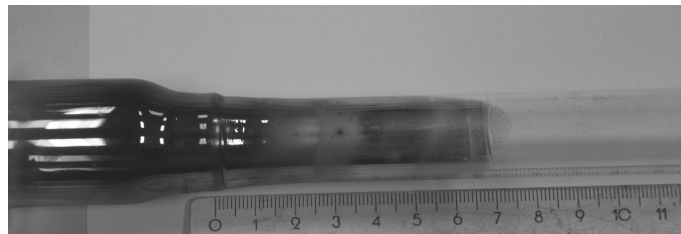


Abb. 4.41.: Photographie des Reaktorrohres nach einer Abscheidung.

Während der Abscheidungsexperimente wurde festgestellt, dass sich der Precursor nicht vollständig verdampfen lässt und etwa 10 % des Precursors in der Verdampferpfanne zurückbleibt. Sowohl von dem Precursorpulver, als auch von dem Rückstand wurden Pulverdiffraktogramme gemessen. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Für beide Proben wurde  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als einzige kristalline Phase identifiziert. Die Reflexe des Precursors (schwarz) sind deutlich verbreitert, was auf eine kleine Kristallitgrößen hindeutet. Dagegen sind die Reflexe des Rückstandes sehr schmal und zeigen einen ausgeprägten Textureffekt.

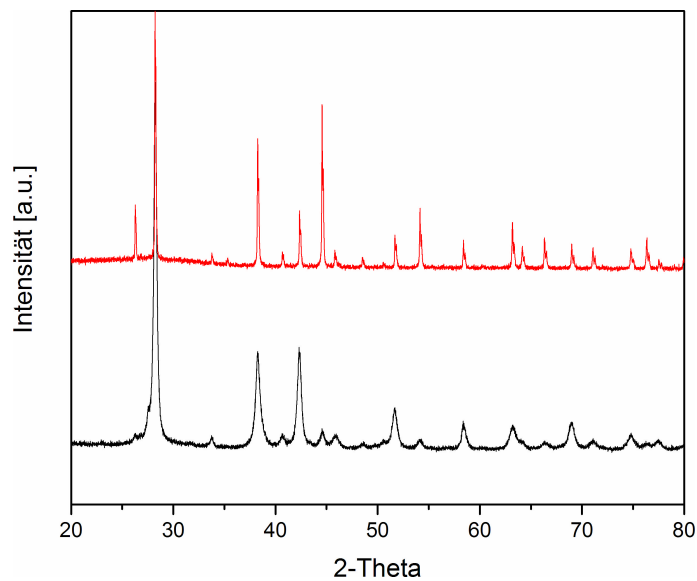


Abb. 4.42.: Röntgendiffraktogramme des Precursors vor (schwarz) und nach (rot) der Abscheidung.

Precursor und Rückstand wurden zusätzlich mittels REM untersucht. Dabei zeigte sich, dass das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver, das aus sehr kleinen Partikeln ohne erkennbare Morphologie besteht, während des Verdampfens sehr große, teilweise bis zu  $50\text{ }\mu\text{m}$  große, hexagonale Strukturen bildet.

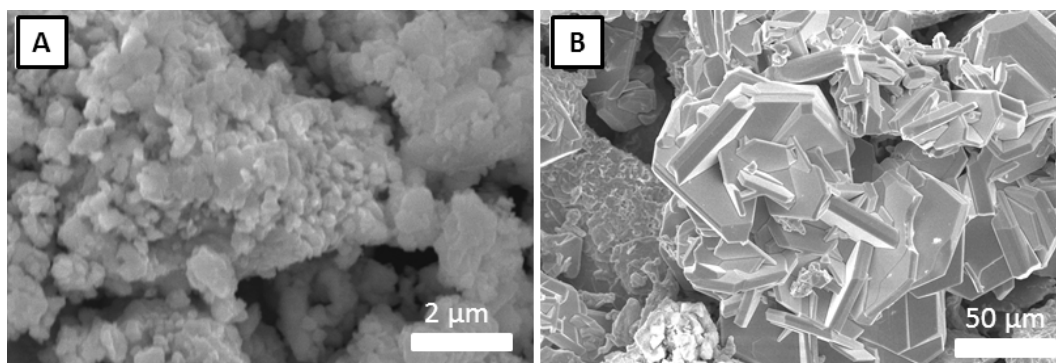


Abb. 4.43.: REM-Aufnahmen des Precursors (links) und des Rückstands (rechts).



Mittels EDX konnte gezeigt werden, dass Precursor und Rückstand eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Bemerkenswerter Weise zeigt der Rückstand kein Tellurdefizit.

Tab. 4.6.: Ergebnisse der EDX-Analyse.

Probe	Sb (at%)	Te (at%)
Precursor	40.2	59.2
Rückstand	40.7	59.3

Da der HWE-Reaktor einen Temperaturgradienten ausgehend von der Reaktormitte hin zum Reaktorausgang aufweist, wurde zunachst eine Abscheidung auf einem 6 cm langen Si(100)-Substrat durchgeführt. Das beschichtete Substrat wurde in sechs Blöcke unterteilt, die mittels REM charakterisiert wurden.

Die ersten beiden, nahe am Reaktorausgang platzierten, Blöcke zeigen eine dichte Belegung. Während die Strukturen auf dem ersten Block aufgrund des hohen Belegungsgrades nicht eindeutig identifiziert werden können, sind auf dem zweiten Block aufgrund der niedrigeren Belegungsdichte hexagonale Säulen mit einer Länge von mehreren Mikrometern und ebenso große Oktaeder erkennbar. Mittels EDX konnte gezeigt werden, dass die Säulen vollständig aus Tellur, die Oktaeder dagegen aus Antimon bestehen. Zwischen den massiven Te- und Sb-Strukturen befinden sich dünnen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Hexagons.

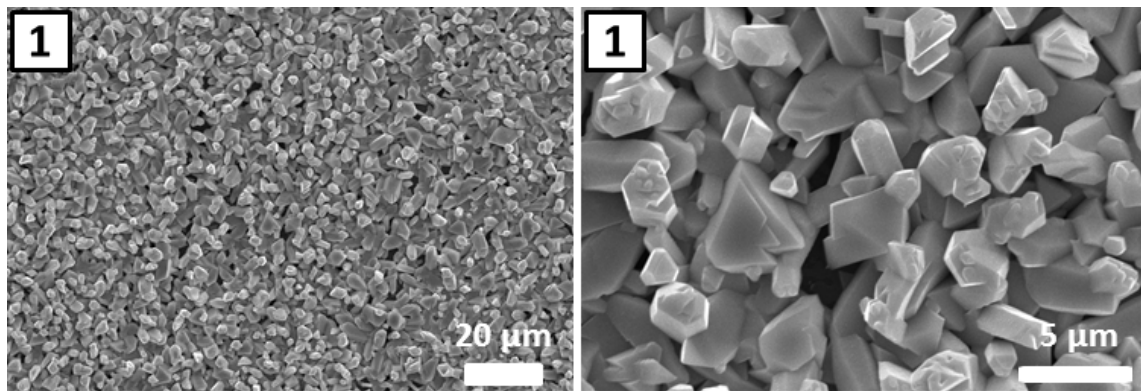


Abb. 4.44.: REM-Aufnahmen der HWE-Abscheidungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf Si(100)-Substraten (Block 1) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Block 3 zeigt keine Te-Säulen mehr und nur wenige Sb-Strukturen. Das Substrat ist bedeckt mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen, die mehrheitlich *c*-orientiert gewachsen sind. Das EDX zeigt eine nhezu ideale Zusammensetzung der Plättchen an. Auf Block 4 und 5 wurden ausschließlich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen beobachtet, die teilweise verwachsen sind. Mit steigender Substrattemperatur scheint der Grad der *c*-Orientierung anzusteigen.

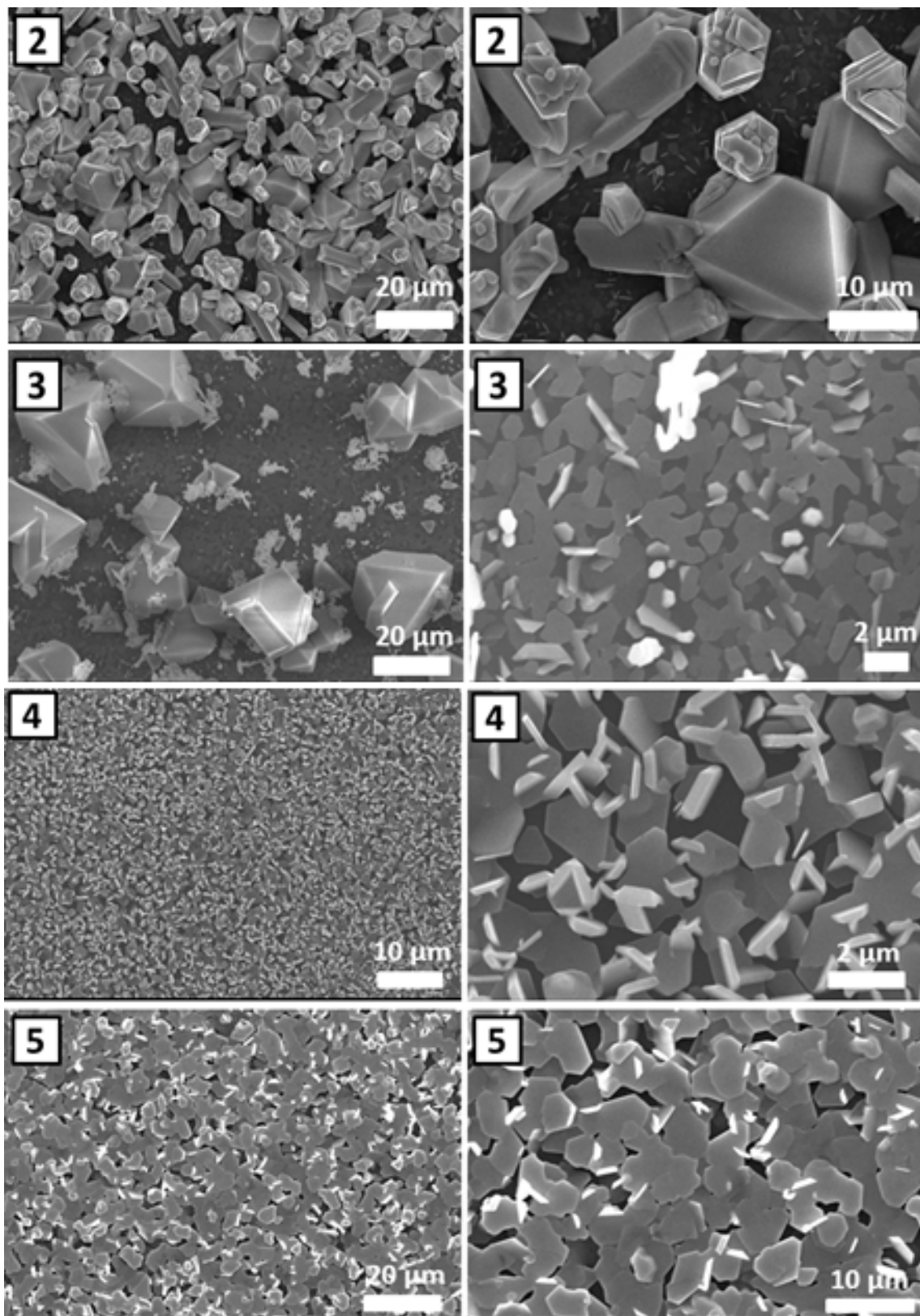


Abb. 4.45.: REM-Aufnahmen der HWE-Abscheidungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Si}(100)$ -Substraten (Block 2-5) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Auf Block **6** konnten nur wenige, isolierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Hexagons mit einem Durchmesser von ca.  $10\text{ }\mu\text{m}$  beobachtet werden, die teilweise extrem stark verwachsen sind.

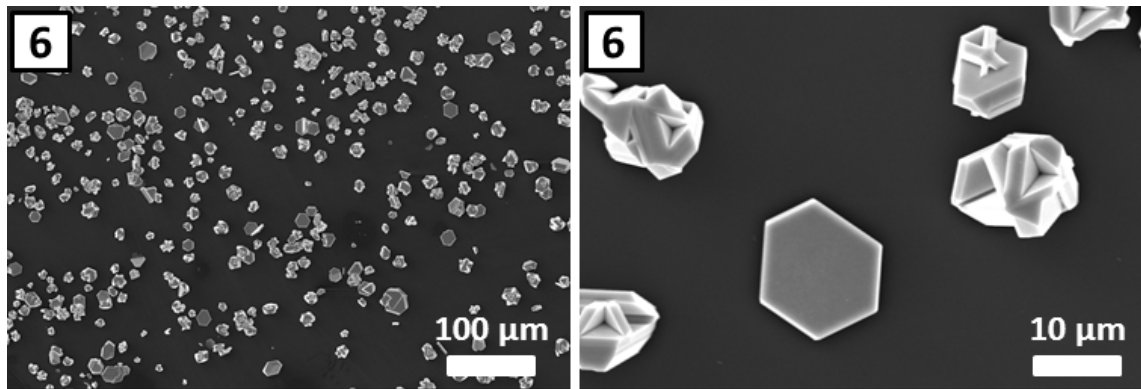


Abb. 4.46.: REM-Aufnahmen der HWE-Abscheidungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf Si(100)-Substraten (Block **6**) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Röntgendiffraktogramme der beschichteten Substrate bestätigen, dass die Blöcke **1**, **2** und **3** mit elementarem Tellur und Antimon beschichtet sind. Sie Reflexe können den Datenbankeinträgen für Te (PDF 36-1452) und Sb (PDF 073-7856) zugeordnet werden. Für die Blöcke **4**, **5** und **6** wurden ausschließlich Reflexe beobachtet, die der Tetradymitstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (PDF 15-874) zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme zeigen einen ausgeprägten Textureffekt, der das bevorzugte Wachstum der Hexagons entlang der  $c$ -Achse anzeigt.

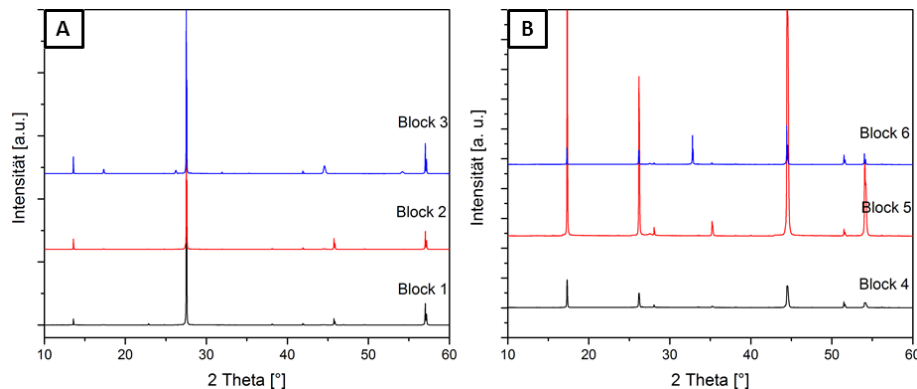


Abb. 4.47.: Röntgendiffraktogramme der Blöcke **1-6**.

Mit Ausnahme von Block **1** wurden auf allen untersuchten Blöcken  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Strukturen gefunden. Durch EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese eine nahezu ideale Zusammensetzung und kein Tellurdefizit aufweisen.

Tab. 4.7.: Ergebnisse der EDX-Analyse.

Probe	Sb (at-%)	Te (at-%)
<b>1</b>	40.5	59.5
<b>2</b>	40.7	59.3
<b>3</b>	40.6	59.4
<b>4</b>	40.4	59.6
<b>5</b>	40.5	59.5

Eine weitere Abscheidung wurde mit einem 5 cm langem  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat unter ansonst gleichen Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss des Substrats auf das Schichtwachstum zu untersuchen. Dieses Substrat wurde auf die Positionen **2-5** des Substrathalters platziert. Die REM-Aufnahmen sind im Folgenden abgebildet. Die starken Aufladungseffekte werden durch das isolierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat verursacht. Die Abscheidungen auf Block **1** und **2** ähneln den Abscheidungen auf Si(100). Es sind sowohl hexagonale Säulen aus Tellur und Strukturen aus Antimon zu erkennen. Sowohl auf Block **1** als auch auf Block **2** sind zudem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen zu erkennen.

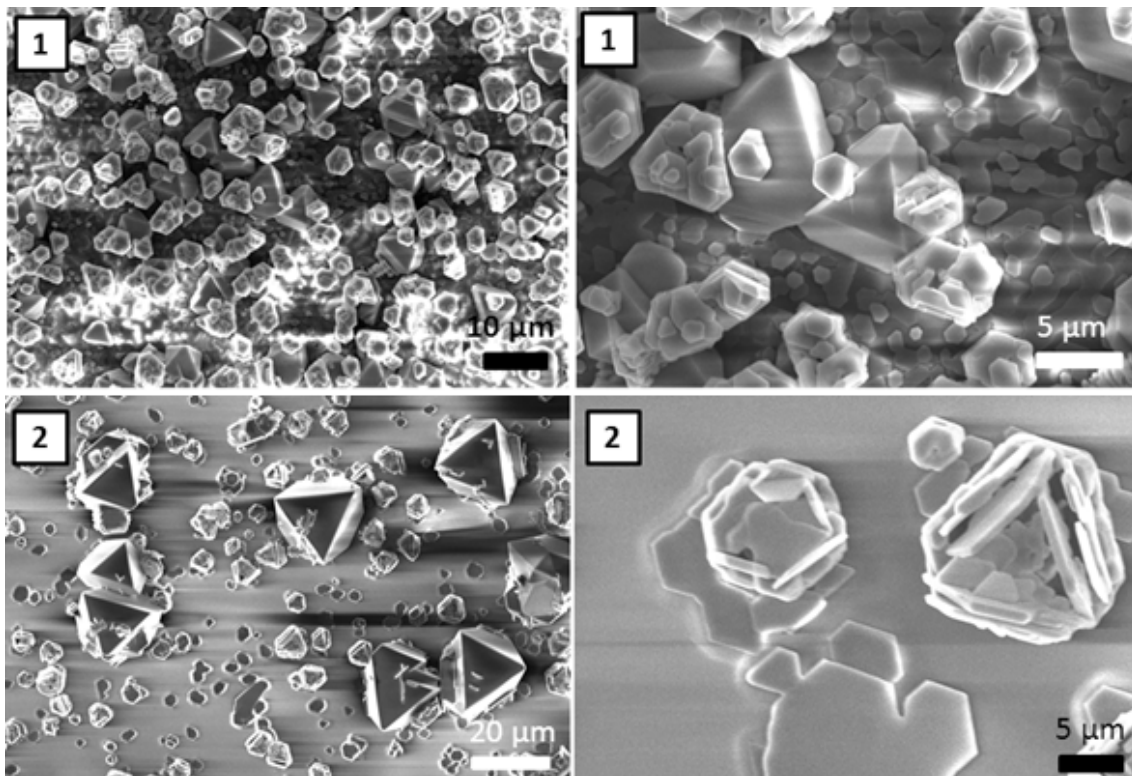


Abb. 4.48.: REM-Aufnahmen der HWE-Abscheidungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten (Block **1** und **2**) bei verschiedenen Vergrößerungen

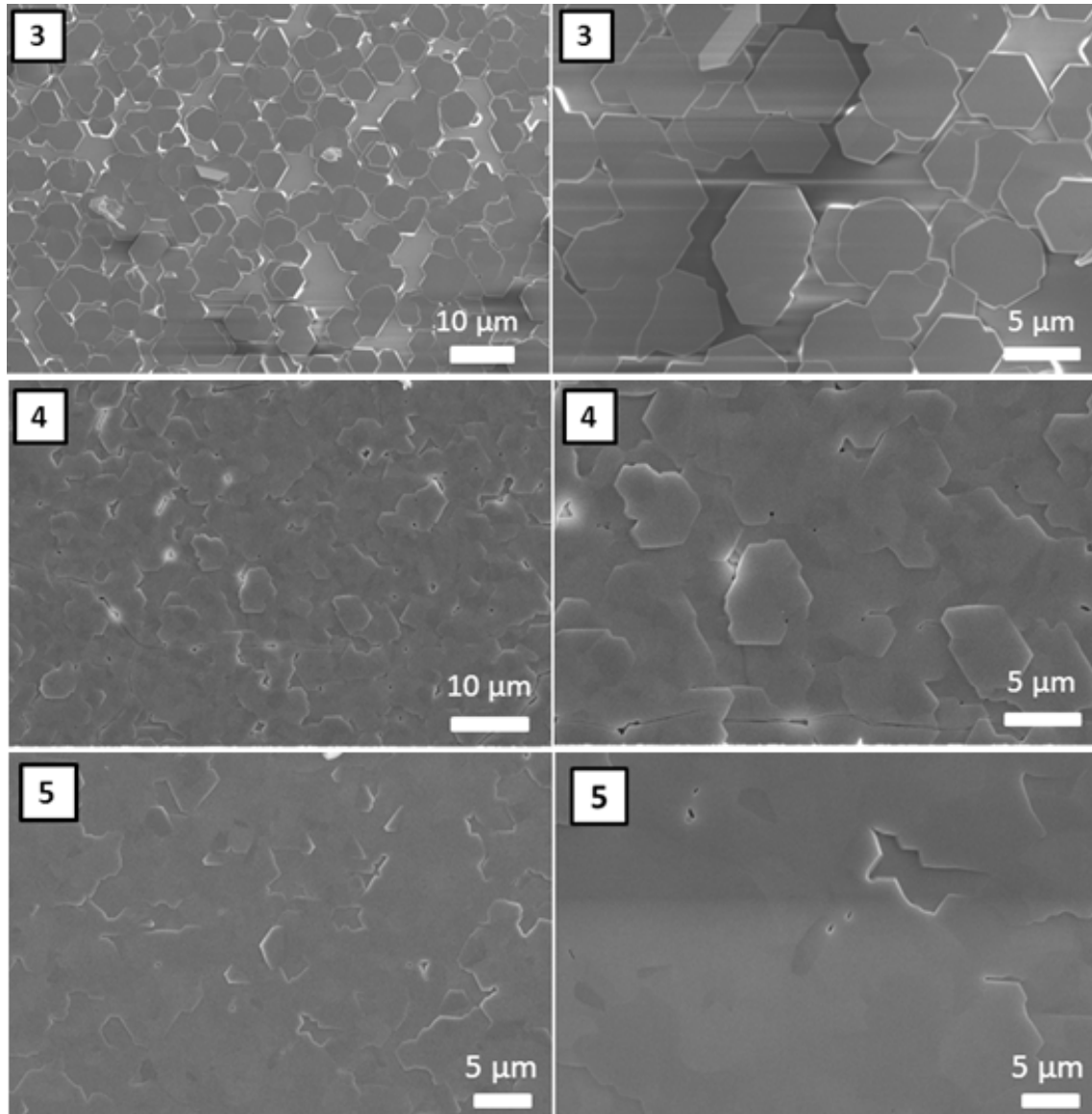


Abb. 4.49.: REM-Aufnahmen der HWE-Abscheidungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten (Block **3**, **4** und **5**) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Während auf Block **1** und **2** fast ausschließlich Tellur- und Antimonstrukturen zu erkennen sind, finden sich auf Block **3** ausschließlich hexagonale  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen mit einem Durchmesser von bis zu  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Diese Plättchen sind teilweise isoliert, stapeln sich in einigen Fällen jedoch auch übereinander. Das Wachstum der Plättchen erfolgt ausschließlich in *c*-Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche. Auf Block **4** sind die Plättchen fast vollständig koalesziert, der Film weist nur wenige Lücken auf. Teilweise sind noch Plättchen zu erkennen, über weite Bereiche bildet sich jedoch ein glatter Film aus. Auf Block **5** ist der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film vollständig geschlossen. Über weite Bereiche zeigt der Film eine sehr glatte Oberfläche, es sind nur wenige Stufenkanten sichtbar.

Die Röntgendiffraktogramme der Abscheidungen auf den Blöcken **1-5** zeigen in Über-

einstimmung mit dem REM-Aufnahmen und den EDX-Messungen, dass auf den kälteren Substratabschnitten **1-2** fast ausschließlich elementares Tellur bzw. Antimon vorhanden ist. Auf den wärmeren Substratabschnitten ist dagegen ausschließlich *c*-orientiert gewachsenes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vorhanden; wie auch in vorherigen Abscheidungsexperimenten sind nur Reflexe sichtbar, die den (00l)-Gitterflächen ( $l = 3, 6, 9, 12, 15$ ) zugeordnet werden können.

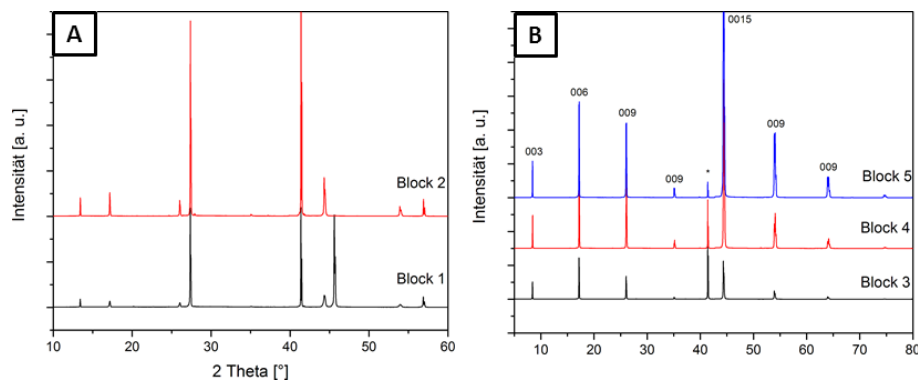


Abb. 4.50.: Röntgendiffraktogramme der Blöcke **1-5**.

Abbildung 4.51A zeigt eine AFM-Aufnahme der Abscheidung auf Block 5, aufgenommen über eine größere Fläche von 50×50. Die Aufnahme zeigt einen vergleichsweise glatten Film mit einigen Stufenkanten. Im Gegensatz zu den MOCVD-gewachsenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen sind aber einige Inseln zu erkennen, die aus dem Film herausragen.

Ein Querschnitt des Films wurde mithilfe der FIB-Technik angefertigt. Eine TEM-Aufnahme zeigt das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat als hellen, den ca. 500 nm dicken  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film als dunklen Bereich. Zudem sind die beiden Schutzschichten aus Platin zu erkennen. Die ununterbrochen verlaufenden Beugelinien deuten darauf hin, dass der untersuchte Abschnitt einkristallin ist. Das zugehörige Beugungsbild, aufgenommen entlang der [100]-Zonenachse, kann  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Der epitaktische Wachstumsmodus kann zur Zeit nicht bestätigt werden, da keine Beugungsbilder von dem Substrat vorliegen.

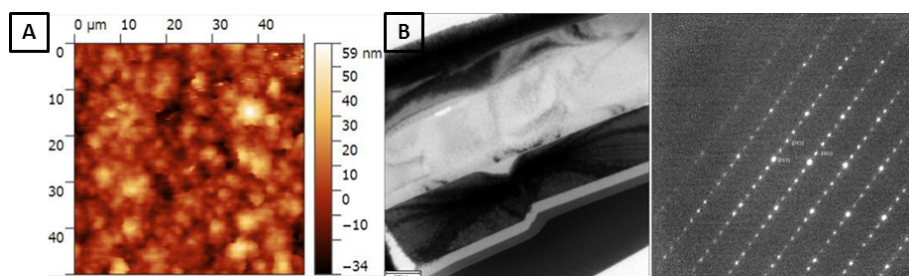


Abb. 4.51.: AFM-Aufnahme (A) und TEM-Aufnahme mit Beugungsbild (B).



### 4.3.2. HWE-Wachstum von $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ -Schichten

Als Mitglied der pseudobinären Serie  $(\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}})_m(\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}})_n$  ( $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), ( $\text{A}^{\text{V}} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) und ( $\text{B}^{\text{VI}} = \text{Se}, \text{Te}$ ) kristallisiert  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  in der trigonalen Elementarzelle (Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}m$ ) und bildet, ähnlich wie  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  eine sandwichartige Schichtstruktur mit 21 Atomlagen bestehend aus  $\text{PbTe}$ - und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Einheiten (Abbildung 4.52). Die Struktur wird formal aufgebaut durch den Einschub einer  $\text{PbTe}$ -Doppellage in einer  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Quintuple-Lage unter Bildung einer Septuple-Lage mit der Schichtabfolge  $\text{Te}^1 - \text{Bi} - \text{Te}^2 - \text{Pb} - \text{Te}^3 - \text{Bi} - \text{Te}^1$ . Die hexagonale Elementarzelle ist mit den Gitterparametern  $a = 4.4356 \text{ \AA}$  und  $c = 41.44 \text{ \AA}$  entlang der  $c$ -Achse wesentlich länger, als die entsprechende Elementarzelle des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .<sup>[98]</sup> Während  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bereits intensiv untersucht wurde, ist über  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  bislang nur wenig bekannt.

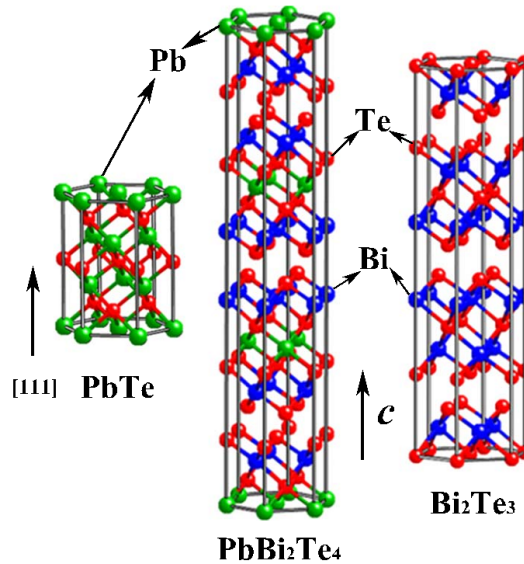


Abb. 4.52.: Elementarzelle  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ .

$\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  kann aus den Elementen hergestellt werden, allerdings neigt diese Syntheseroute zur Bildung von  $\text{PbTe}$  als unerwünschte Nebenphase. Als Gegenmaßnahme wird das mehrwöchige Tempern des Rohprodukts bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  empfohlen. Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften wurden theoretisch<sup>[99]</sup> und experimentell bestimmt. Für  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  wurde bei  $650 \text{ K}$  ein  $\text{ZT} = 0.4$ <sup>[100]</sup> gemessen. Dieser Wert ist vergleichbar mit  $\text{ZT}$ -Werten für undotiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , wird aber erst bei höheren Temperaturen erreicht. 2012 konnte an einem frisch gespaltenen Einkristall nachgewiesen werden, dass es sich bei  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  um einen 3D-topologischen Isolator handelt.<sup>[101]</sup> Neben der Festkörpersynthese ist bislang nur eine Nanopartikelsynthese bei niedrigen Temperaturen bekannt. *Chatterjee et al.* konnten sehr dünne Nanoblätter der Phasen  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$  und  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  durch die Thermolyse von Bleiacetat, Bismutneo-

decanat und Te-TOP bei 90 °C herstellen.<sup>[102]</sup>

HWE-Abscheidungsexperimente mit  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  als Precursor wurden in einem Heißwandreaktor auf Si(100)- und  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten bei einer Verdampfertemperatur von 550 °C durchgeführt. Die Substrate wurden 6 cm entfernt von Reaktorausgang platziert. Als Trägergas wurde Argon (35 sccm) verwendet bei einem Reaktordruck von 20 mbar.

Der  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ -Precursor wurde aus den Elementen bei 700 °C in einer evakuierten Quarzampulle hergestellt und anschließend gemörsert, um ein feines Pulver zu erhalten. Das Röntgendiffraktogramm des Pulvers ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Die beobachteten Reflexe können der Tetradymitstruktur  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ -zugeordnet werden. Das XRD zeigt einen leichten Textureffekt.

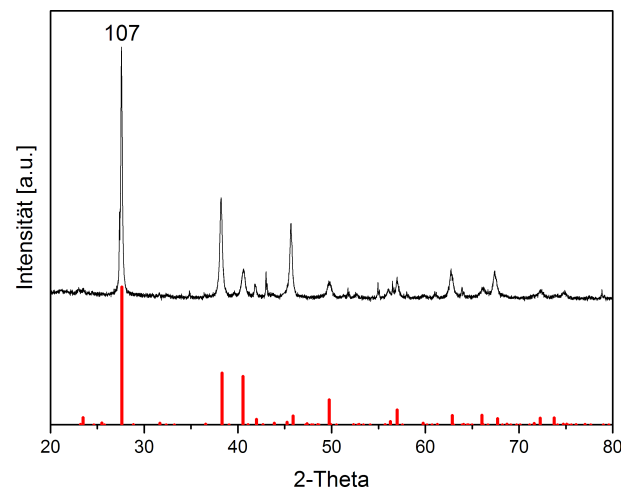


Abb. 4.53.: Röntgendiffraktogramm des  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ -Precursorpulvers (Referenz PDF 32-1232).

Die REM-Aufnahmen zeigen eine sehr raue, durchgängige Schicht auf dem Si(100)-Substrat, deren Morphologie vergleichbar ist mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Si(100), die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Die Abscheidung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  ist dagegen sehr glatt und entspricht dem typischen Wachstum von Tetradymiten auf diesem Substratmaterial.

Tab. 4.8.: EDX-Ergebnisse.

Abscheidung	Substrat	Pb (at-%)	Bi (at-%)	Te (at-%)
<b>Precursor</b>		14.3	27.4	58.3
<b>I</b>	Si(100)	14.5	27.0	58.5
<b>II</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	14.9	27.1	58.0



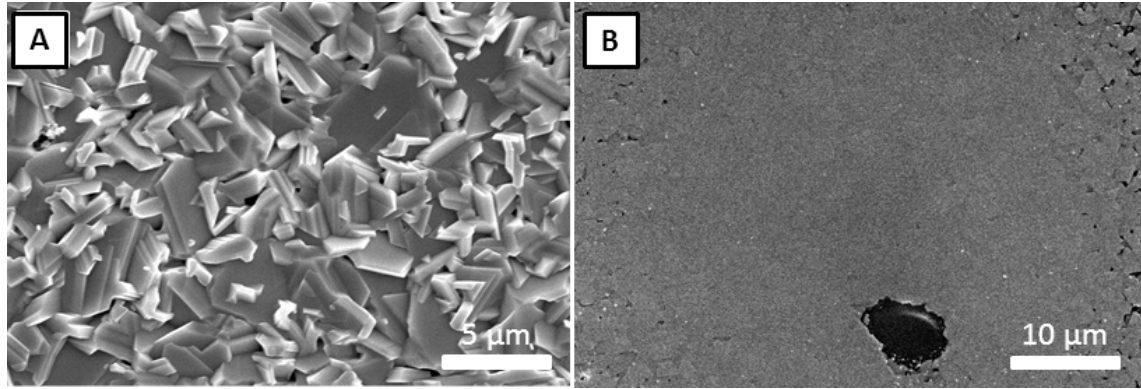


Abb. 4.54.: REM-Aufnahmen der PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Filme auf Si(100) (links) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (rechts).

Die EDX-Analyse zeigt, dass sowohl der Precursor als auch die beiden PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Filme ein nahezu ideales Pb:Bi:Te-Verhältnis von 1:2:4 aufweisen. Demnach kann der Precursor verdampft und unter Erhalt der Stöchiometrie auf den Substraten abgeschieden werden, ohne dass es zur Separation in die Phasen PbTe und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kommt.

Die Röntgendiffraktogramme der Abscheidungen sind in Abbildung 4.55B dargestellt. Bemerkenswerter Weise zeigt das XRD des PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Films auf Si(100) nur sehr schwache Reflexe, möglicherweise weisen viele Kristallite auf dem Substrat eine ungünstige Orientierung auf und tragen daher nur wenig zur Röntgenbeugung bei. Dennoch können diese, als auch die Reflexe des Films auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Tetradymitstruktur des PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> zugeordnet werden. Dabei zeigt insbesondere der Film auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen starken Textur-effekt, die Intensität der (006)- und (0021)-Reflexe ist im Vergleich zur Intensität des (107)-Reflexes stark erhöht und zeigen so ein vornehmlich *c*-orientiertes Wachstum der Filme an.

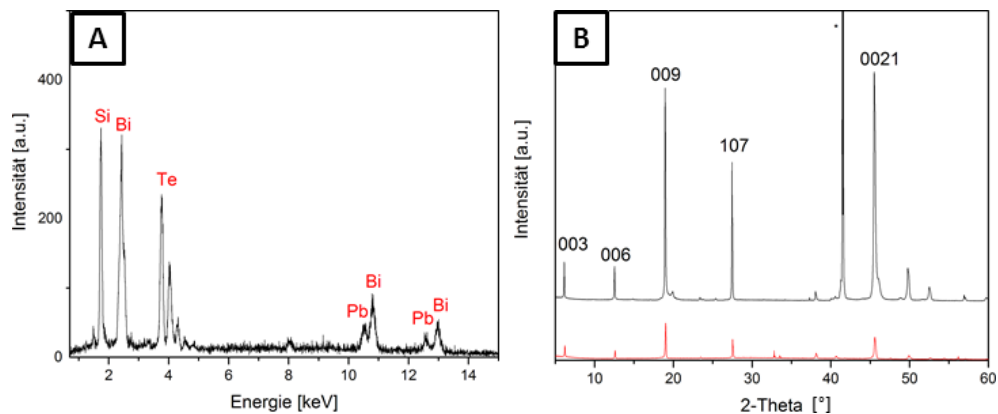


Abb. 4.55.: EDX-Spektrum eines PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Films auf Si(100) (A) und Röntgendiffraktogramme der PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Filme auf Si(100) (rot) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (schwarz) (B).

### 4.3.3. Wachstum und optische Eigenschaften von $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähten

Neben  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  wurden testweise auch Abscheidungsexperimente mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  durchgeführt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  kristallisiert, anders als die Tetradymite, im orthorhombischen Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 11.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.31 \text{ \AA}$  und  $c = 3.84 \text{ \AA}$ .

Abscheidungsexperimente mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  als Precursor wurden in einem Heißwandreaktor auf Si(100)-Substraten bei einer Verdampfertemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Substrate wurden 6 cm entfernt von Reaktorausgang platziert. Als Trägergas wurde Argon (35 sccm) verwendet bei einem Reaktordruck von 10 mbar.

Nach einer Abscheidungszeit von 30 min. wurde auf dem Substrat ein dichter, grauer Belag beobachtet. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass der Belag aus Nanodrähten mit einer Länge von ca.  $2 \text{ }\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von ca. 100 nm besteht. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt und entspricht mit einem Sb:S-Verhältniss von 2:3 nahezu stöchiometrischem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ohne Schwefeldefizit.

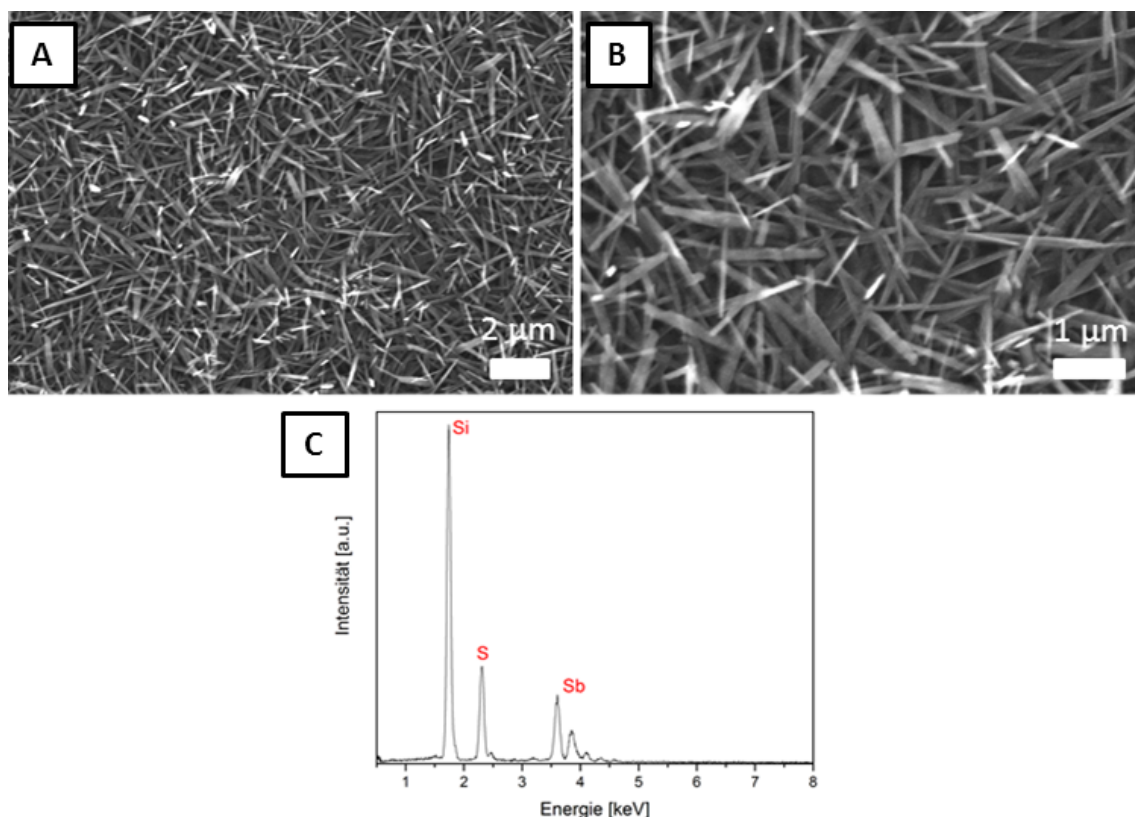


Abb. 4.56.: REM-Aufnahmen (A und B) und EDX-Spektrum der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte auf Si(100) (C).

Die Reflexe des Röntgendiffraktogramms lassen sich der orthorhombischen Struktur von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zuordnen. Allerdings sind die Reflexe aufgrund der geringen Probenmenge sehr schwach ausgeprägt.

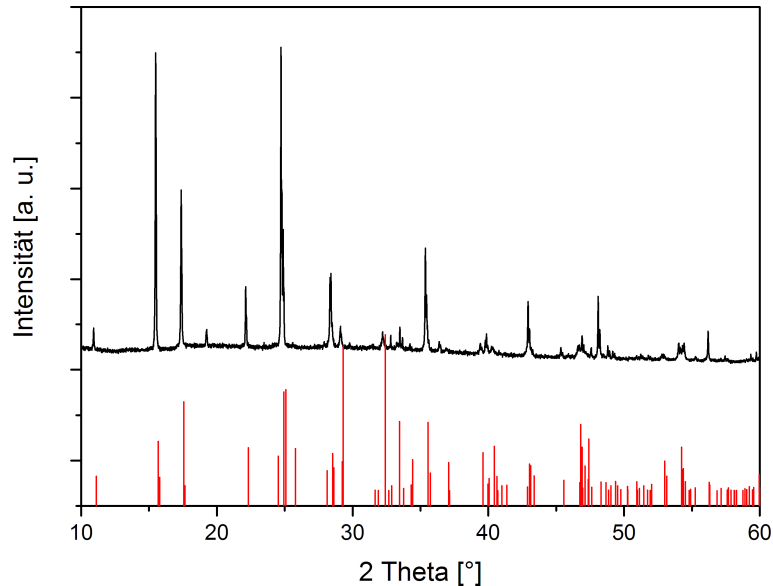


Abb. 4.57.: Röntgendiffraktogramm der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte (Referenz PDF 070-9254).

Um die optischen Eigenschaften der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte zu untersuchen, wurden sowohl zeitaufgelöste als auch zeitintegrierte Messungen der Photolumineszenz durchgeführt. Hierzu wurden zwei Messungen bei 300 K und bei 12 K durchgeführt. Während beider Messreihen befand sich die Probe in einem evakuierten Kryostaten. Für die Messungen wurde ein gepulster, frequenzverdoppelter Titan:Saphir-Laser mit einer Wellenlänge von 402 nm verwendet. Der Laserstrahl wurde auf einen Strahldurchmesser von 7 mm aufgeweitet und mit einer Linse auf die Probe fokussiert (Fokusbereich ca 5  $\mu\text{m}$ ). Die eingesammelte PL wird pro Messung zunächst zeitintegriert und direkt im Anschluss, durch Umklappen eines Spiegels, zeitaufgelöst gemessen. Nach der zeitaufgelöste Messung folgt noch eine weitere zeitintegrierte Messung. Diese dient dazu, eventuelle Veränderungen der Probe durch den Laser bestimmen zu können. Abbildung 4.58 zeigt normierte Spektren der Probe, die bei 300 K und verschiedenen Laserleistungen aufgenommen wurden.

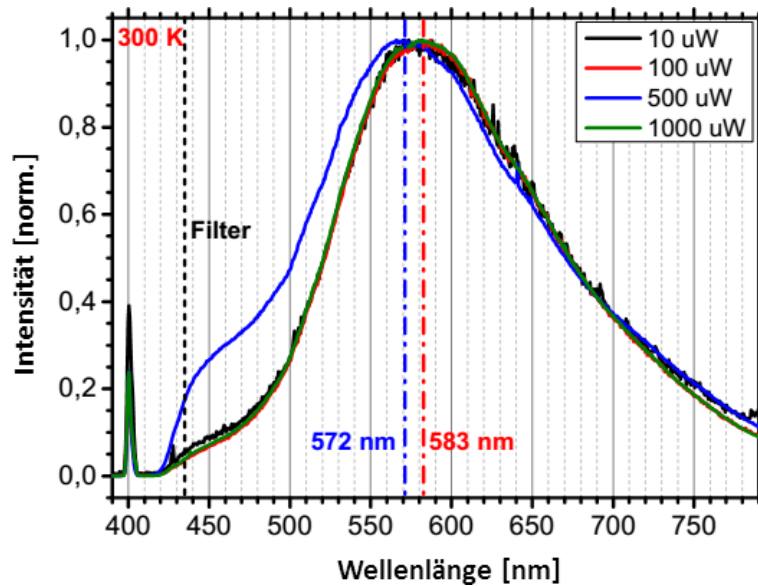


Abb. 4.58.: PL-Spektrum der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte bei 300 K und verschiedenen Laserleistungen.

Die Nanodrähte zeigen eine breite Hauptemission bei 583 nm und eine Schulter bei 640 nm. Des Weiteren gibt es eine Emission bei 450 nm. Das Maximum bei 402 nm ist dem Laser zuzuordnen. Alle Wellenlängen unterhalb von 435 nm werden von einem Bandpassfilter herausgefiltert. Aufgrund des ausgeprägten Unterschiedes zwischen Laserintensität und PL-Intensität ist dies jedoch nicht vollständig möglich. Ein Vergleich mit Daten aus der Literatur zeigt, dass die zu erwartenden Emissionen bei 415 nm, 442 nm und 475 nm liegen, die erhaltenen Messwerte weichen also deutlich von den Literaturwerten ab. Die Lumineszenz bei 415 nm würde unterhalb der Absorptionskante des verwendeten Bandpassfilters liegen und kann in den Messungen daher nicht gemessen werden. Die erwartete Hauptemission bei 442 nm könnte in Näherung der linken Schulter des gemessenen Spektrums entsprechen. Allerdings fehlt die Emission bei 475 nm vollständig. Stattdessen kann eine breite Emission bei 583 nm beobachtet werden, welche vermutlich auf Defekte zurückzuführen ist. Hierfür spricht, dass es sich um eine sehr breite Emission mit einer Wellenlänge oberhalb der in der Literatur angegebenen Übergänge handelt.

Der Spitzenwert der Intensität liegt bei nur etwa 100 Counts/s (bei 100  $\mu\text{W}$ ). Die geringen Intensitäten können darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  um einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke handelt. Die Intensitäten von direkten Halbleitern wie z. B. GaN liegen circa 3-6 Größenordnungen deutlich höher. Bei der Messung wird zunächst ein spektral aufgelöstes, zeitlich integriertes Spektrum aufgenommen, danach erfolgt eine zeitaufgelöste Messung und im Anschluss wird die zeitintegrierte Messung wiederholt. Ein solcher Messvorgang dauert etwa 1 Stunde, währenddessen die Probe

dauerhaft vom Laser bestrahlt wird. Daher kann aus dem Vergleich der beiden zeitintegrierten Spektren abgeleitet werden, ob die Probe durch starke Lasereinstrahlung verändert wird. Solche Veränderungen konnten während Messungen mit einer Laserleistung oberhalb von  $100 \mu\text{W}$  beobachtet werden. In Abbildung 4.59 ist dieser Effekt bei einer Laserleistung von  $1000 \mu\text{W}$  dargestellt.

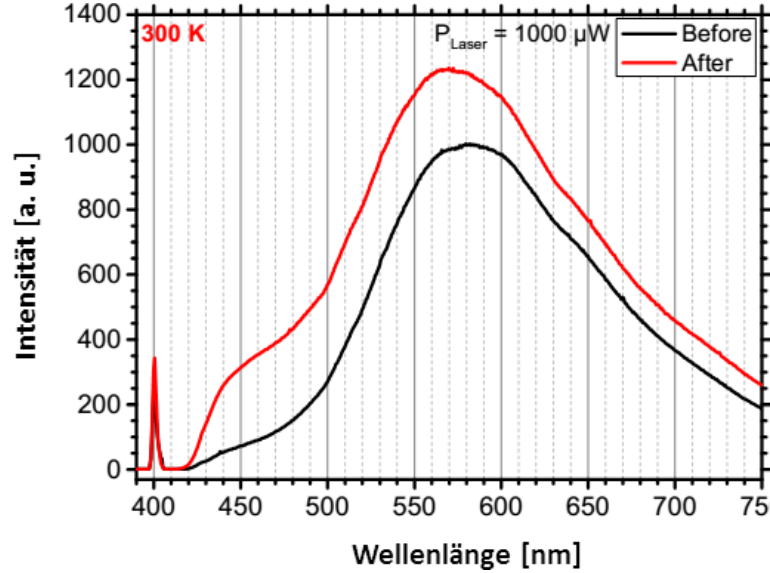


Abb. 4.59.: PL-Spektrum bei 300 K vor (schwarz) und nach (rot) der Bestrahlung mit  $1000 \mu\text{W}$ .

Dargestellt sind zwei Spektren, welche jeweils vor und nach der zeitaufgelösten Messung bei  $1000 \mu\text{W}$  aufgenommen wurden. Die Hauptemission ist um 9 nm (41 meV) blau verschoben. Die Änderung der Intensitätsverhältnisse legt nahe, dass die Nanodrähte durch die starke Laserbestrahlung verändert werden, da diese diese Veränderungen erst oberhalb von  $100 \mu\text{W}$  Anregungsleistung auftreten. Das veränderte Verhältnis zwischen Hauptmaximum und Schulter könnte darauf hinweisen, dass Defekte im Kristallgitter ausgeheilt werden. Die Erhöhung der Gesamtintensität spricht jedoch für die Bildung neuer Defekte. Es liegt sehr wahrscheinlich eine Überlagerung beider Effekte vor, bei der vorhandene Defekte ausgeheilt und gleichzeitig anders geartete neue Defekte generiert werden. Dafür spricht auch, dass das hinterher aufgenommene Spektrum eine leichte Blauverschiebung aufweist. Viele nichtstrahlende Verlustkanäle sind thermisch aktiviert und daher bei 12 K inaktiv. Dies führt zu einer höheren Intensität der PL. Die Spektren bei tiefer Temperatur sind in Abbildung 4.60 dargestellt.

Die Messungen bei Tieftemperatur zeigen ein Hauptmaximum bei 476 nm, sowie zwei Nebenmaxima bei 455 nm und 510 nm. Die beiden Maxima um 455 nm und bei 476 nm passen zu den Werten aus der Literatur. Das Maximum bei 510 nm ist wahrscheinlich auf Defekte zurückzuführen. Mit steigender Laserleistung oberhalb von  $100 \mu\text{W}$  ändert

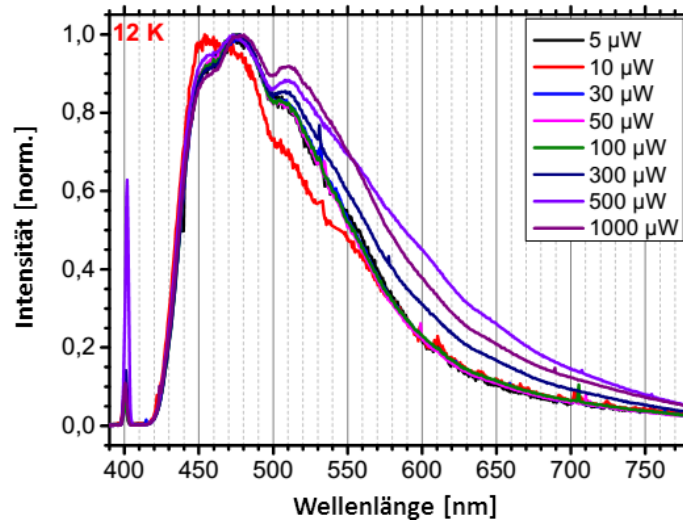


Abb. 4.60.: PL-Spektrum der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte bei 12 K und verschiedenen Laserleistungen

sich das Verhältnis der Maxima bei 476 nm und 510 nm Maxima, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Probe durch die hohe Laserleistung verändert. Die Veränderung des Intensitätsverhältnisses wurde auch bei den Raumtemperaturmessungen beobachtet und dürfte daher dieselben Ursachen haben. Nachdem die Spektren sowohl bei 300 K als auch bei 12 K auf hohe Anteile nichtstrahlender Verluste hinweisen, kann diese Annahme mit den zeitaufgelösten Messungen bestätigt werden. Abbildung 4.61 zeigt die zeitaufgelösten Messungen des zentralen Maximums bei 475 nm in der Tieftemperaturmessung.

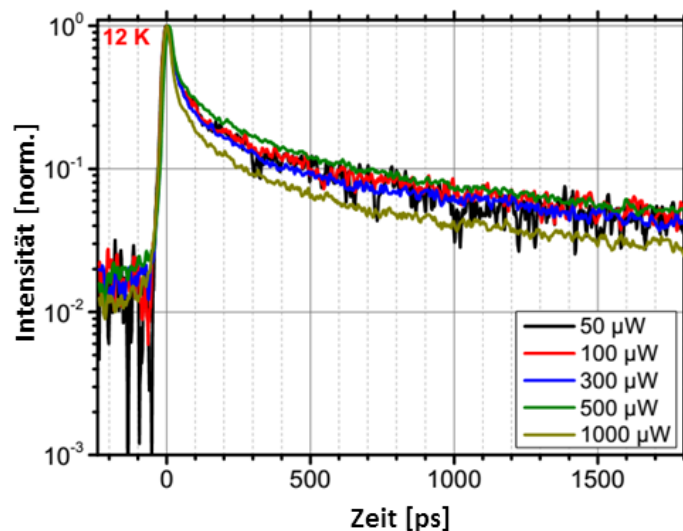


Abb. 4.61.: Zeitaufgelöste PL-Spektren der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte bei 12 K und verschiedenen Laserleistungen.



Die zeitaufgelösten Messungen zeigen einen mindestens doppelt exponentiellen Zerfall. Die kurze Komponente deutet auf einen hohen Anteil nichtstrahlender Verluste hin. Die Lebensdauer der langen Komponente beträgt circa 300 ps. Des Weiteren ist erkennbar, dass noch eine weitere sehr lange Komponente im Untergrund vorhanden ist, welche länger als das Messfenster von 13.1 ns ist. Die Lebensdauer dieser Komponente mit Hilfe einer weiteren Messung auf etwa 330 ns geschätzt werden. Diese lange Komponente könnte ein Hinweis auf Donor-Akzeptor-Übergänge sein. Die Zerfallskurven der anderen beiden Maxima zeigen einen identischen Verlauf und zeigen ein vergleichbares Verhalten bei ähnlichen Werten für die Lebensdauer. Des Weiteren wurden Messungen der Lebensdauer bei 300 K durchgeführt. Diese sind in Abbildung. 4.62 dargestellt. Die Graphen sind aus den Messungen mit einer Laserintensität von 100  $\mu\text{W}$  und 1000  $\mu\text{W}$  jeweils aus dem Maximum bei 583 nm extrahiert. Für die 500  $\mu\text{W}$  Messung erfolgte die Extraktion aus dem 572 nm Maximum. Die Lumineszenz der 10  $\mu\text{W}$  Messung war für eine zeitaufgelöste Messung zu schwach. Die Messungen bei 300 K zeigen ebenfalls einen mindestens doppelt exponentiellen Zerfall. Die stark ausgeprägte kurze Komponente deutet darauf hin, dass nichtstrahlende Verluste der dominierende Prozess bei Raumtemperatur sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Vermutungen aus den zeitintegrierten Messungen. Demnach ist eine hohe Anzahl an Defekten in der Kristallstruktur der Nanodrähte sehr wahrscheinlich.

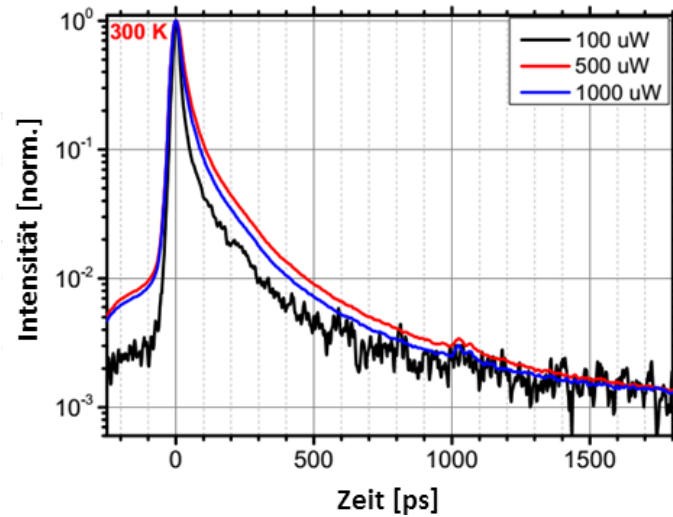


Abb. 4.62.: Zeitaufgelöste PL-Spektren der Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Nanodrähte bei 300 K und verschiedenen Laserleistungen.

#### 4.3.4. Wachstum und optische Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanodrähten

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  kristallisiert wie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  im orthorhombischen Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 11.55 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.75 \text{ \AA}$  und  $c = 3.40 \text{ \AA}$ .

Abscheidungsexperimente mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  als Precursor wurden in einem Heißwandreaktor auf Si(100)-Substraten bei einer Verdampfertemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Substrate wurden 6 cm entfernt vom Reaktorausgang platziert. Als Trägergas wurde Argon (35 sccm) verwendet bei einem Reaktordruck von 10 mbar.

Nach einer Abscheidungszeit von 30 min. wurde auf dem Substrat ein dichter, grauer Belag beobachtet. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.63) zeigen die Bildung von Nanoröhren mit einem Durchmesser von 200 nm und einer Länge von bis zu  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Röhren wachsen parallel zur Substratoberfläche. In Abbildung 7.63D ist deutlich erkennbar, dass es sich um hohle Strukturen handelt.

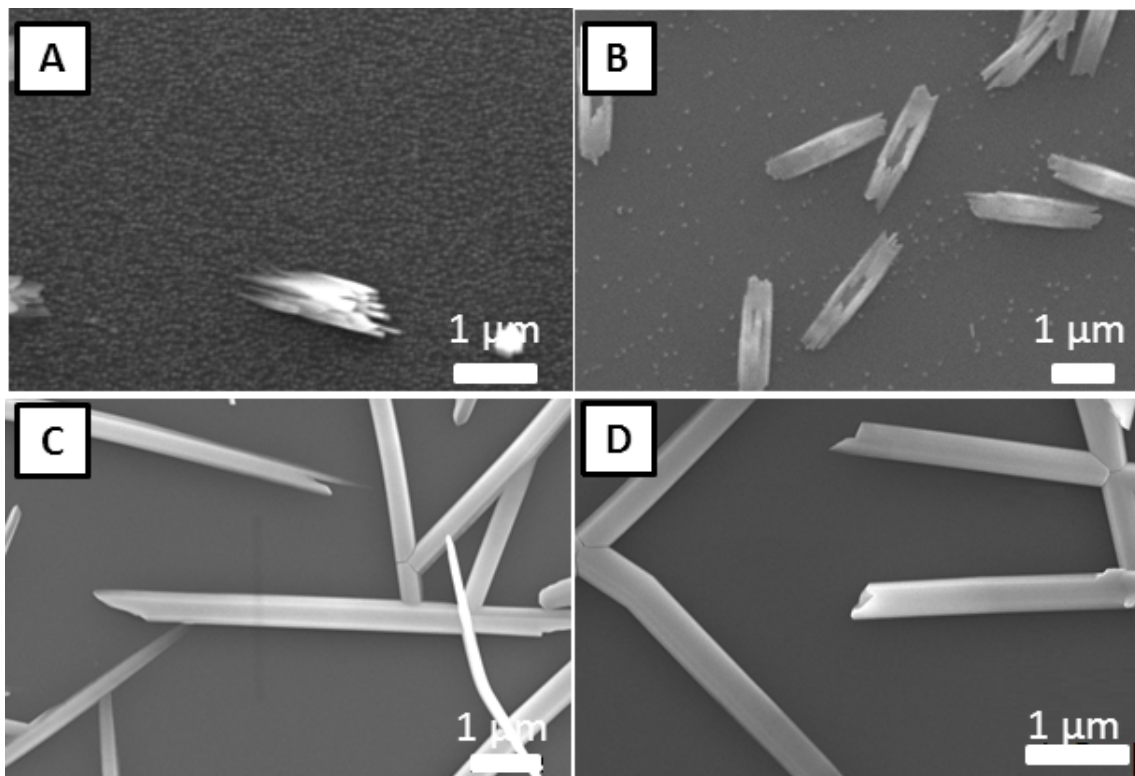


Abb. 4.63.: REM-Aufnahmen der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanoröhren nach 10 min (A), 20 min (B) und 30 min (C und D).

Um den Bildungsmechanismus der Nanoröhren näher zu untersuchen, wurde die Abscheidungszeit von 30 min auf 20 und 10 min reduziert. Nach 10 min konnte die Bildung von Faserbündel bestehend aus sehr dünnen Faser mit einer Länge von  $1 \text{ }\mu\text{m}$  beobachtet werden. Wird die Wachstumsphase auf 20 min verdoppelt, sind die Faserbündel



zu Rhren koalesziert, deren Oberfläche stellenweise nicht geschlossen ist. In diesem Wachstumsstadium haben die Rhren eine Länge von 3  $\mu\text{m}$ . Wird die Abscheidungszeit weiter verlängert, schließen sich die Lücken in der Rhrenoberflche und es kommt zum Wachstum entlang der Röhrenachse.

Die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt und entspricht mit einem Bi:S-Verhaltens von 2:3 nahezu stöchiometrischem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ohne Schwefeldefizit.

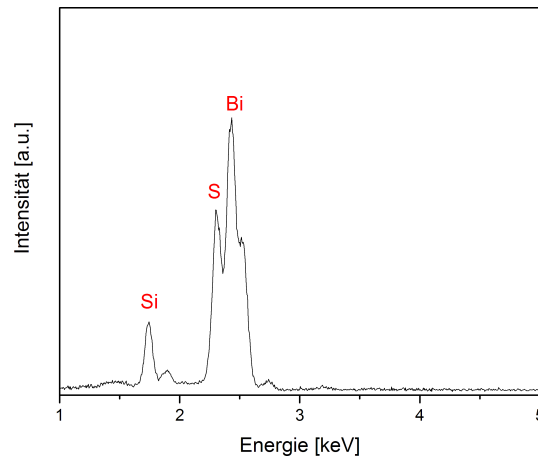


Abb. 4.64.: EDX-Spektrum der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanoröhren.

Ein EDX-Mapping zeigt zudem, dass die Elemente Bismut und Schwefel in den Nanoröhren gleichmäßig verteilt sind.

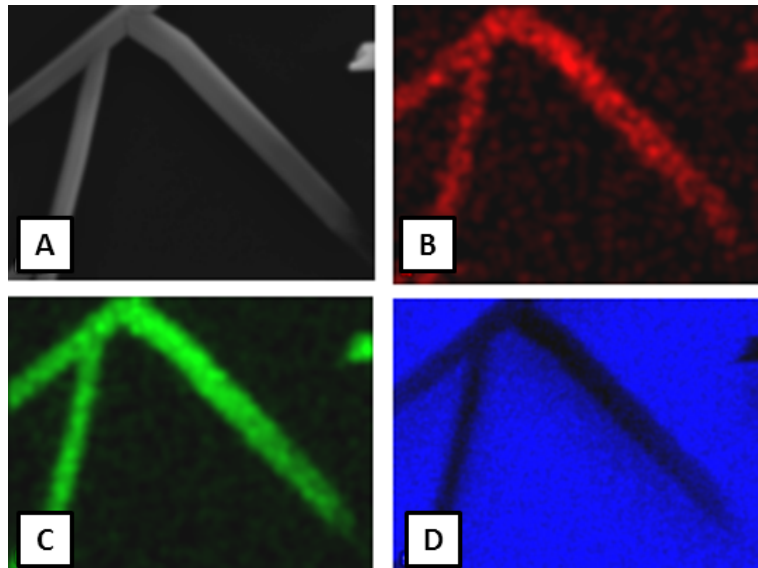


Abb. 4.65.: EDX-Mapping der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanoröhren für die Elemente Bi (B), S (C) und Si (D).

Die Reflexe des Röntgendiffraktogramms lassen sich der orthorhombischen Struktur

von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zuordnen. Allerdings sind die Reflexe aufgrund der geringen Probenmenge sehr schwach ausgeprägt.

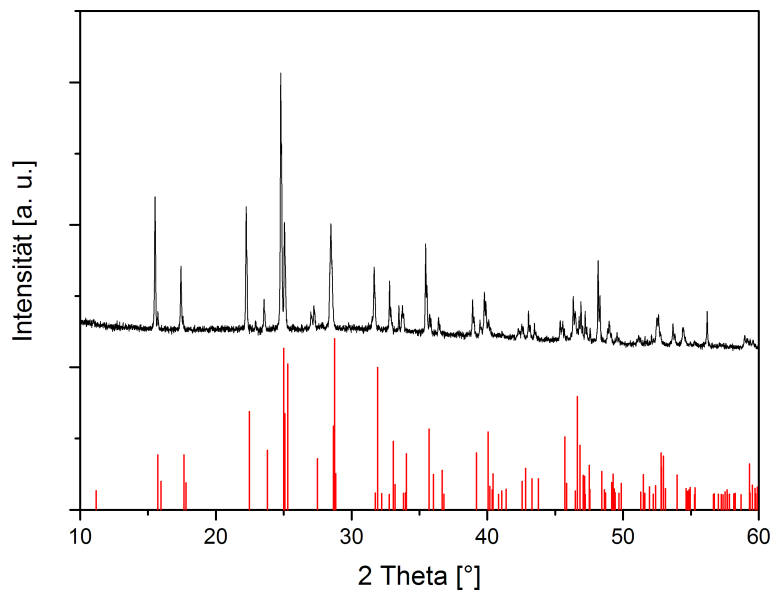


Abb. 4.66.: Röntgendiffraktogramm der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanoröhren auf Si(100) (Referenz PDF 089-8963).

Für die optische Charakterisierung der Nanoröhren wurden PL Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm durchgeführt. Bei Raumtemperatur konnten keine Signale von der Probe detektiert werden, daher wurde zu Tieftemperatur gewechselt. Es gibt eine breite Emission um 600 nm, welche auf Defekte im Substratmaterial zurück geführt werden können, da diese Emission auch in Regionen ohne Drähte gemessen werden kann. Das kleine Maximum bei 810 nm ist ein Messartefakt bedingt durch das Streulicht des Pumplasers. Interessant ist daher der Bereich oberhalb von 820 nm.

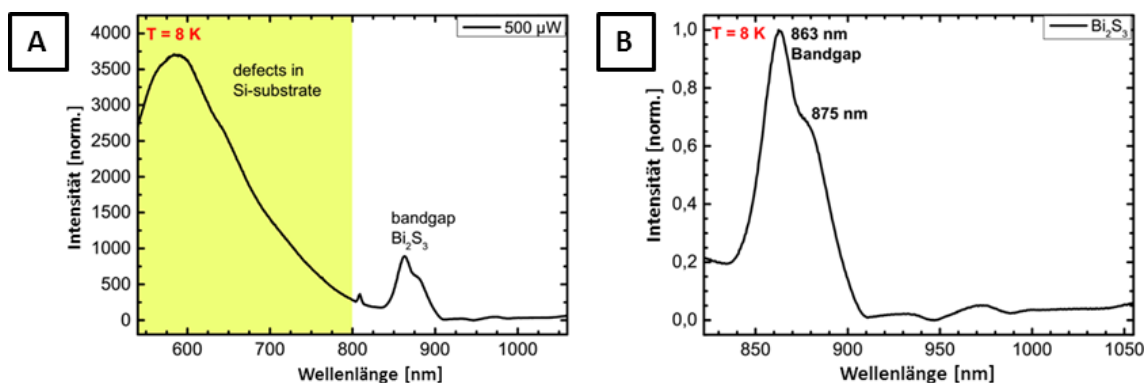


Abb. 4.67.: PL-Spektren der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanoröhren bei 12 K.

Das Hauptemissionsmaximum liegt bei 863 nm und entspricht der zu erwartenden Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei tiefen Temperaturen. Die Herkunft der Schulter bei 875 nm

kann nicht abschließend geklärt werden. Es ahndelt sich vermutlich um die Emission eines Defekt-Übergangs. Die Emissionen bei 930 nm und 970 nm sind vermutlich ebenfalls auf Defekte zurückzuführen, die im Vergleich zu der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Probe etwa zwei Größenordnungen schwächer ausgeprägt sind, was auf eine geringere Defektdichte hindeutet.

Die zeitaufgelösten Messungen der Lumineszenz der Bandlücke zeigen einen doppelt exponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 20 ps der kurzen Komponente und einer Lebensdauer der langen Komponente von 90 ps. Der doppelt exponentielle Zerfall sowie die generelle kurze Zerfallszeit deuten auf nichtstrahlende Verluste hin. Die Intensität fällt außerdem innerhalb des Messfensters nicht vollständig auf null ab. Dies deutet auf eine weitere lange Zeitkomponente im Untergrund hin, verursacht möglicherweise durch einen langlebigen bandkantennahen Zustand und ist ein möglicher Hinweis auf einen Donator-Akzeptor Übergang.

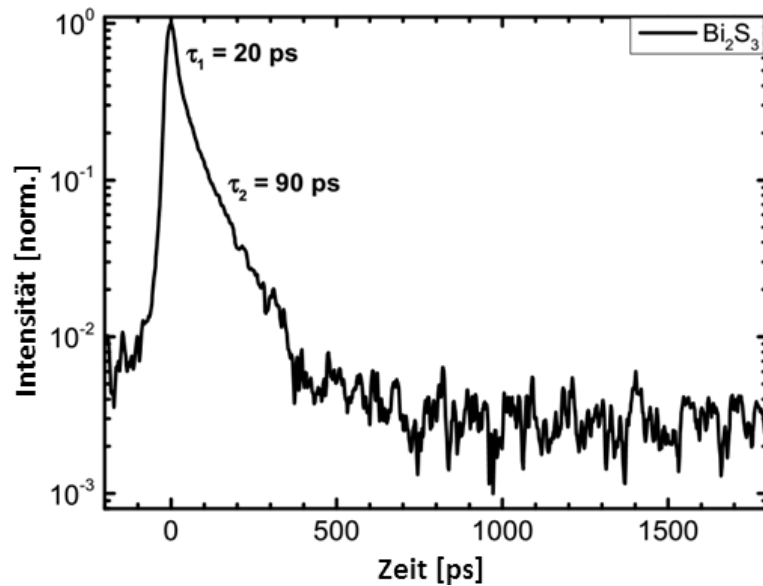


Abb. 4.68.: Zeitaufgelöste PL-Spektren der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanodrähte bei 300 K und verschiedenen Laserleistungen.

## 4.4. MOCVD-Wachstum von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten

Aufgrund der Bedeutung eindimensionaler  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strukturen wurden eine Vielzahl verschiedener Herstellungsverfahren für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten in der Literatur beschrieben. So ist zum Beispiel die Herstellung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanobändern und -blättern durch das thermische Verdampfen von GaN-Pulver bei 1100 °C in einer Sauerstoffatmosphäre möglich.<sup>[103]</sup> Ebenfalls bei hohen Temperaturen (980 °C) ist die carbothermische Reduktion von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Graphit möglich. Dabei bilden sich die leichtflüchtigen Spezies Ga<sub>2</sub>O und Ga, die im kälteren Reaktorteil kondensieren und dort unter Bildung von Nanodrähten durch O<sub>2</sub> oxidiert werden.<sup>[104]</sup> Alternativ kann auch Bor bei 1600 °C als Reduktionsmittel verwendet werden. Dabei bilden sich  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte, die mit einer dünnen Schicht BH bedeckt sind.<sup>[105]</sup> Han *et al.* haben GaN, Ni und Graphit in einer Bogenentladung verdampft. Die dabei in dem Plasma entstandenen Ga und Sauerstoffradikale bilden bis zu 30  $\mu$ m lange  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanostäbe.<sup>[106]</sup>

Des Weiteren wurden zahlreiche metallkatalysierte VLS- und VS-Wachstumsprozesse entwickelt. Chang *et al.* demonstrierten das goldkatalysierte Wachstum von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten durch das Verdampfen von metallischem Gallium bei 920 °C.<sup>[107]</sup>, während Wang *et al.* ebenfalls in einen goldkatalysierten Prozess GaAs nutzten, um bei 1100 °C  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte herzustellen.<sup>[108]</sup> Die meisten dieser Prozesse finden bei Temperaturen oberhalb von 800 °C statt, während nur wenige Prozesse bei niedrigeren Temperaturen bekannt sind. So konnte z.B. Ga(acac)<sub>3</sub> erfolgreich bei 550 °C eingesetzt werden. Des Weiteren konnten sowohl die Reaktion von GaCl<sub>3</sub> mit Methanol als auch die Reaktion von Ga(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und donorstabilisierten Alkoholen ebenfalls bei 550 °C zur Herstellung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem AACVD-Prozess bei Atomsphärendruck verwendet werden, während die Verwendung von donorstabilisierten Galliumalkoxiden zur Bildung von amorphen, sauerstoffdefizitären Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen führt.

Im Allgemeinen erlaubt der Einsatz thermisch labiler Metallalkyle als Precursoren Materialsynthesen bei niedrigen Temperaturen. Bislang ist jedoch nur die goldkatalysierte Synthese von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten auf Si(100)-Substraten ausgehend von Me<sub>3</sub>Ga und O<sub>2</sub> bei 600-700 °C, sowie die Herstellung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel in einem Flammenreaktor in einer H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar-Flamme ebenfalls mit Me<sub>3</sub>Ga als Precursor, bekannt. Die Zersetzungstemperatur von Metallalkylen sinkt mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette sowie deren Verzweigung aufgrund der abnehmenden Bindungsenergie der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Diesem Trend folgen auch die Galliumalkyle Me<sub>3</sub>Ga ( $T_{onset}$  = 222 °C), Et<sub>3</sub>Ga ( $T_{onset}$  = 212 °C) und <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Ga ( $T_{onset}$  = 184 °C). Eine DSC-Analyse zeigt, dass auch <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ga diesem Trend folgt und bereits bei  $T_{onset}$  = 159 °C beginnt zu zerfallen. Der thermische Zerfall von R<sub>3</sub>Ga (R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu) erfolgt dabei unter

hetero- als auch homolytischer Bindungsspaltung.

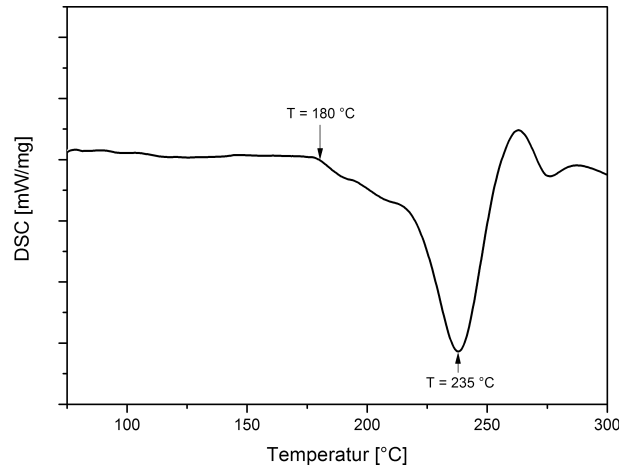


Abb. 4.69.: DSC-Kurve des Galliumprecursors  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ .

Abscheidungsexperimente mit  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  als Galliumprecursor und O<sub>2</sub> als Sauerstoffquelle wurden in einem Kaltwandreaktor (siehe Kapitel 9) auf Si(100)-Substraten mit einer 2 nm dicken Golddeckschicht bei einer Substrattemperatur zwischen 400 und 525 °C durchgeführt. Nach Erreichen der Substrattemperatur wurde das Substrat zunächst 30 min lang getempert, um die katalytisch aktiven, flüssigen Goldtropfen zu bilden. Im Anschluss wurde für 2 Minuten das Precursorgemisch in den Reaktor geleitet. Um Gasphasenreaktion zu vermeiden, wurde der Sauerstoff zusätzlich mit Argon verdünnt und beide Precursorströme erst kurz vor dem Reaktoreingang vermischt. Während der Abscheidung bildet sich ein grau-weißer Belag auf dem Substrat.

Tab. 4.9.: Abscheidebedingungen für das Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten.

Precursor	Substrat	Temperatur	Ar-Fluss	Ga-Fluss	O <sub>2</sub> -Fluss
$t\text{Bu}_3\text{Ga}$	Si(100)	450 °C	10 sccm	4 sccm	0.3 sccm
$t\text{Bu}_3\text{Ga}$	Si(100)	475 °C	10 sccm	4 sccm	0.3 sccm
$t\text{Bu}_3\text{Ga}$	Si(100)	500 °C	10 sccm	4 sccm	0.3 sccm
$t\text{Bu}_3\text{Ga}$	Si(100)	525 °C	10 sccm	4 sccm	0.3 sccm

REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.70 dargestellt. Das Nanodrahtwachstum konnte ab einer Substrattemperatur von 450 °C beobachtet werden. Mit steigender Substrattemperatur steigt auch die Anzahl der Drähte, was auf einen kinetisch kontrollierten Prozess hindeutet. Während die Drähte bei 475 °C linear bis zu 750 nm wachsen, kann ab 500 °C die zunehmende Neigung der Drähte beobachtet werden, häufig ihre Wachstumsrichtung zu ändern. Das als *kinking* bezeichnete Phänomen kann häufig bei Nanodrähten beobachtet werden.

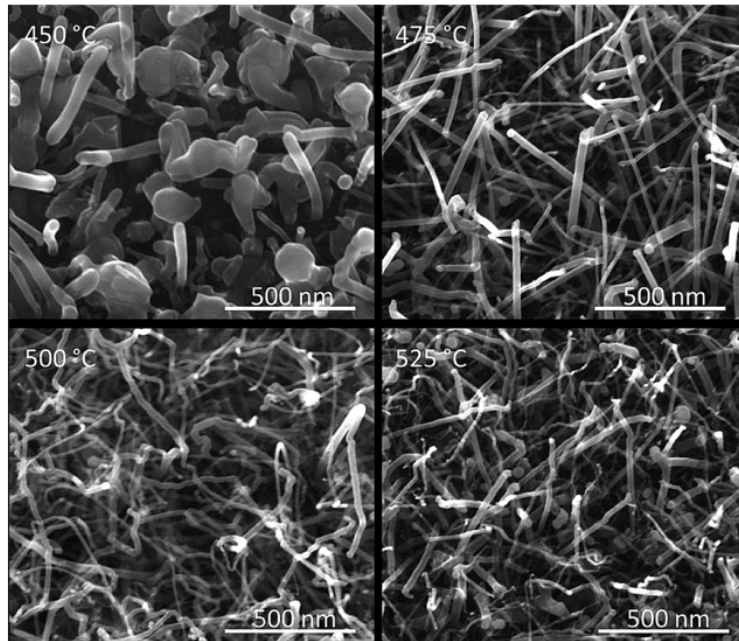


Abb. 4.70.: REM-Aufnahmen der goldkatalysiert auf Si(100) zwischen 450-525 °C gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte.

Aufgrund der geringen Probenmenge konnte ein Röntgendiffraktogramm nur im streifenden Einfall aufgenommen werden (GIXRD). Die beobachteten Bragg-Reflexe entsprechen denen des monoklinen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 41-1103).

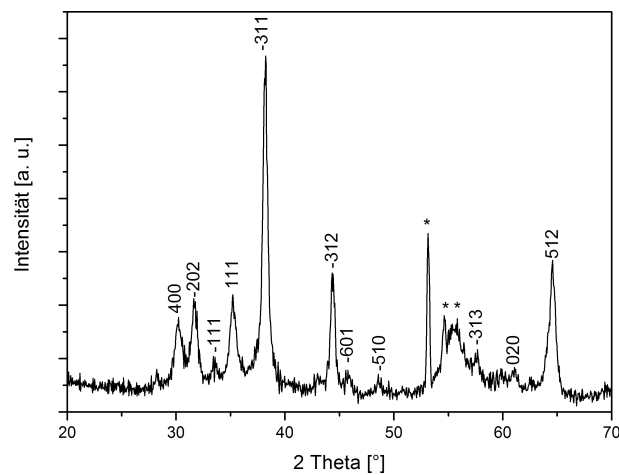


Abb. 4.71.: GIXRD der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte auf Si(100).

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.71 zeigen die 20 nm dicken und etwa 500 nm langen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte. Das Elektronenbeugungsmuster sowie die Power-Spektren der hochauflösenden TEM-Aufnahmen entsprechen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Wachstumsrichtung der Drähte ist ungleichmäßig und verläuft nicht parallel zu den Flächen der näherungsweise kubisch dichtest gepackten Sauerstoffatome in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die meisten Dräh-

te wachsen entlang  $\langle -201 \rangle$  und  $\langle 002 \rangle$  von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Katalysatorkugeln sind deutlich erkennbar; sie gehen ohne einen scharfen Übergang in den Nanodraht über. Die Gitterabstände des Katalysatormaterials stimmen nicht mit den Gitterabständen für pures Gold überein. Eine EDX-Analyse zeigt die Anwesenheit von Gallium in der Kugel. Zudem besitzt die Kugel einen Saum bestehend aus  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der entweder amorph vorliegt oder die selben Gitterabstände wie der Nanodraht aufweist. Basierend auf dem Ga-Au-Phasendiagramm kann daher angenommen werden, dass sich zunächst das Gallium bei 450 °C in dem flüssigen Goldtropfen unter Bildung einer Ga-Au-Legierung mit mindesten 20 % Gallium löst, sich das  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Oxidation auf der Oberfläche bildet und zur Wachstumsfront transportiert wird. Demnach erfolgt das Wachstum der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte nicht über den klassischen Mechanismus, der z. B. für das goldkatalysierte Wachstum für Si-Drähte beobachtet wurde. Wahrscheinlich ermöglicht dieser modifizierte Mechanismus in Kombination mit der niedrigen Zersetzungstemperatur von <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ga das Wachstum hochkristalliner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte bei niedrigen Temperaturen.

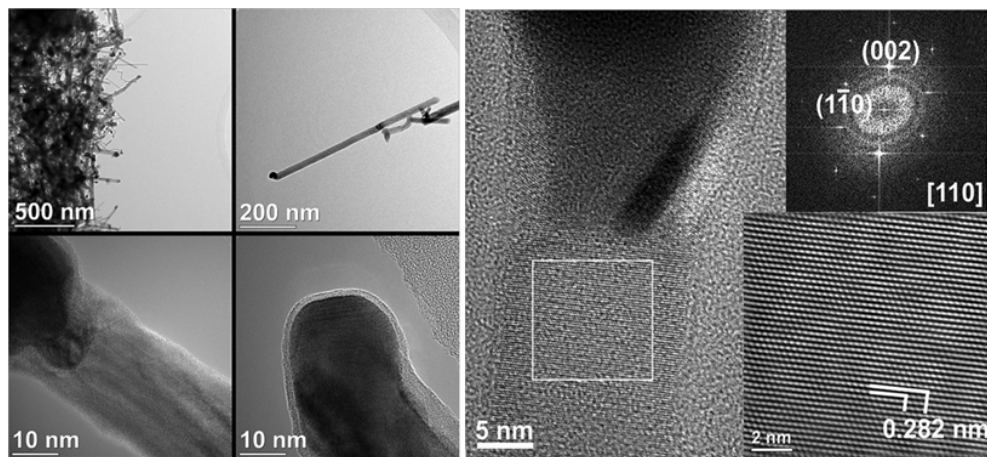


Abb. 4.72.: TEM-Aufnahmen der goldkatalysiert gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte.

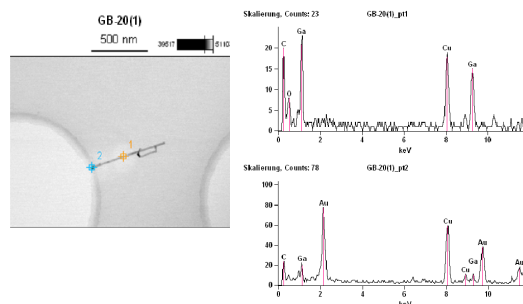


Abb. 4.73.: EDX-Spektren des Nanodrahts und der Katalysatorkugel.

Neben dem goldkatalysierten Wachstum wurde auch das selbstkatalysierte Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten untersucht, da anhand einer Vielzahl an Beispielen, darunter Si, Ge und GaSb bekannt ist, dass Galliumtropfen ebenfalls in der Lage sind, das Drahtwachstum zu katalysieren. Dazu wurde zunächst <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ga ohne Sauerstoff in den Reaktor geleitet. Dort wird es unter Bildung von Galliumtropfen auf dem 500 °C heißen Substrat zersetzt. Anschließend wurde zusätzlich Sauerstoff in den Reaktor geleitet und das Abscheidungsexperiment mit den in Tabelle 2 zusammengefassten Parametern durchgeführt.

Tab. 4.10.: Abscheidebedingungen für das selbstkatalysierte Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten.

Precursor	Substrat	Temperatur	Ar-Fluss	Ga-Fluss	O <sub>2</sub> -Fluss
<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> Ga	Si(100)	500 °C	10 sccm	0.4 sccm	0.3 sccm
<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> Ga	Si(100)	500 °C	10 sccm	4 sccm	0.3 sccm
<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> Ga	Si(100)	500 °C	10 sccm	14 sccm	0.3 sccm

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.74) zeigen, dass dichte Filme bestehend aus  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten erhalten wurden. Durch Variation der <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ga-Flussrate konnte gezeigt werden, dass das Drahtwachstum stark von der verfügbaren Precursormenge abhängig ist.

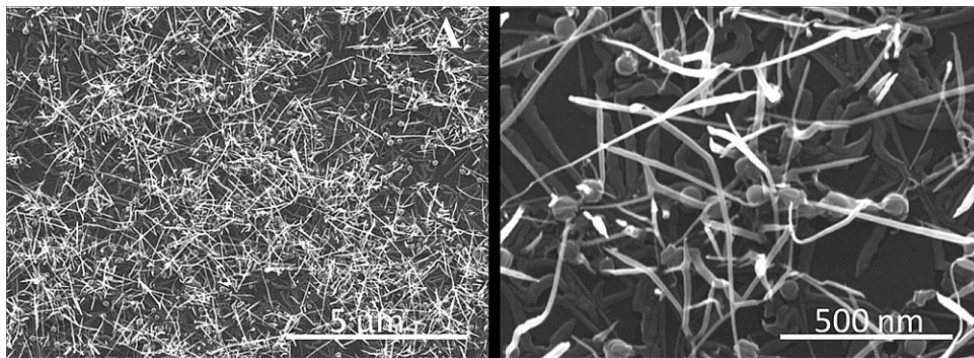


Abb. 4.74.: REM-Aufnahmen der selbstkatalysiert auf Si(100) gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte.

TEM- und XRD-Messungen zeigen zwar die kristalline Natur der Drähte, die Kristallqualität der selbstkatalysierten Drähte ist jedoch wesentlich schlechter verglichen mit goldkatalysierten Drähten. Für das Wachstum scheint ein ähnlicher, vom VLS-Mechanismus abweichender Prozess verantwortlich zu sein. Amorphe Regionen, die die Gitterabstände stören, werden durch diffus gestreute Elektronen im Power-Spektrum sichtbar. Die Indizierung der *Fourier*-transformierten Spektren kann erfolgreich mit den Gitterparametern von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt werden.



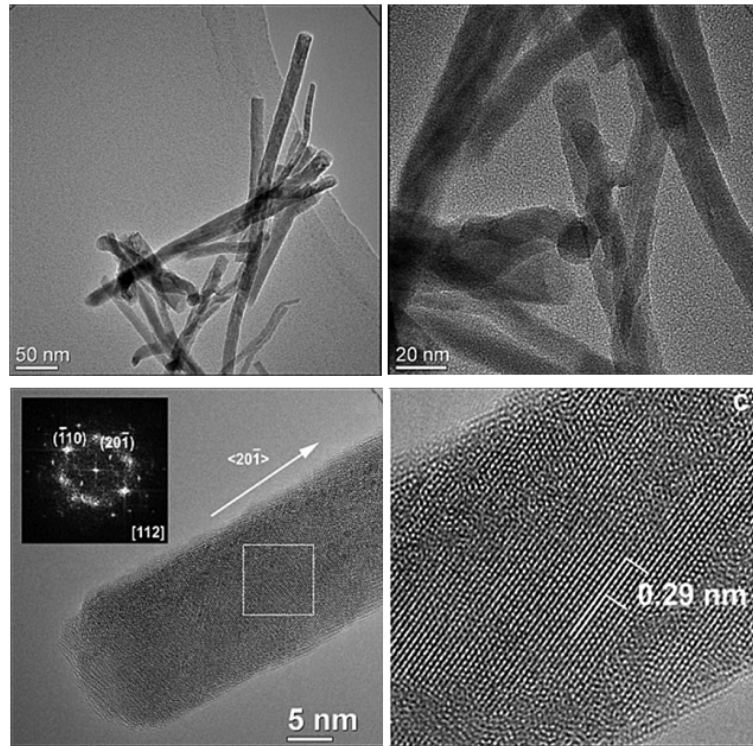


Abb. 4.75.: TEM-Aufnahmen der selbstkatalysiert gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte.

Um die optischen Eigenschaften der goldkatalysiert gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte zu untersuchen, wurden zeit- und spektralaufgelöste Photolumineszenzspekten aufgenommen. Abbildung. 4.67 zeigt ein zeitintegriertes PL-Spektrum einer Gruppe von Nanodrähten bei 7 K und 300 K bei einer Anregungsdichte von  $170 \text{ mW cm}^{-2}$ . Bei niedriger Temperatur zeigen die Nanodrähte eine spektral breite PL-Emission, die den kompletten sichtbaren Bereich abdeckt und in den UV-Bereich hineinreicht. Diese Emission zeigt zwei deutlich getrennte Peaks im blauen und grünen Spektralbereich um 430 nm bzw. 505 nm. Bei Raumtemperatur nimmt die UV-Emission deutlich ab, während sich die Gesamtemission um den Faktor 2-3 verringert aufgrund von verstärkt auftretenden, thermisch aktivierten, nicht-strahlenden Verlusten durch Oberflächen- oder Defektzustände. Die Erhöhung der Temperatur auf 300 K führt nur zu einer schwachen Rotverschiebung der grünen Emission (ca. 7 nm), während keine signifikante Verschiebung der blauen Emission festgestellt werden kann. Grüne, blaue und UV-Emission wurde bereits häufig für Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet und in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[109] [110] [111]</sup> Im Allgemeinen wird als Ursache der Emissionen Rekombinationsprozesse über Donor- und Akzeptorzustände innerhalb der Bandlücke angenommen. Dabei bilden Sauerstofffehlstellen ein Donorband und Gallium- sowie Sauerstoff-Gallium-Fehlstellenpaare einen gebundenen Akzeptorzustand aus. Die blaue als auch

die UV-Emission wird oft über ein Model von *Binet* und *Gourier* beschrieben.<sup>[110]</sup> Demnach wird ein Elektron von einem Akzeptor über einem Tunneltransfer in dem Donorband eingefangen. Das gebundene Exciton kann im Anschluss rekombinieren und ein blaues Photon generieren. Dagegen wird angenommen, dass es zur UV-Emission kommt, wenn Elektronen und Löcher migrieren, rekombinieren und ein gebundenes Exciton erzeugen. Die grüne Emission wird meistens durch Rekombinationsprozesse durch Verunreinigungen, die zusätzliche Donor- und/oder Akzeptorzustände generieren, erklärt<sup>[109]</sup> Bei den Messergebnissen handelt es sich um den ersten Fall, bei dem die grüne und blaue Emission aufgrund der hohen Kristallqualität deutlich getrennt voneinander beobachtet werden konnte. Abbildung 4.76B zeigt den Verlauf der PL-Zerfallskurve der beobachteten grünen, blauen und ultravioletten Emission bei 7 K und 300 K. Ein mehrfach exponentieller Zerfall des PL-Signals kann beobachtet werden, sowohl bei tiefen, als auch bei höheren Temperaturen. Ein schneller, anfänglicher Zerfall (wenige ps), verursacht durch nicht-strahlende Oberflächen- oder Defektzustände der Nanodrähte, wird gefolgt von einem Zerfall mit einer längeren Zeitkonstante. Bei 300 K ist der initiale Zerfall deutlich dominanter verglichen mit den Messungen bei 7 K. Das ist in Übereinstimmung mit der beobachteten PL-Intensität. Die längere Zeitkonstante des längeren Zerfalls nimmt mit abnehmender Wellenlänge und zunehmender Temperatur ab. Bei niedriger Temperatur werden  $\tau = 800$  ps (ultraviolett),  $\tau = 1.4$  ns (blau) und 2.5 ps (grün) gemessen.

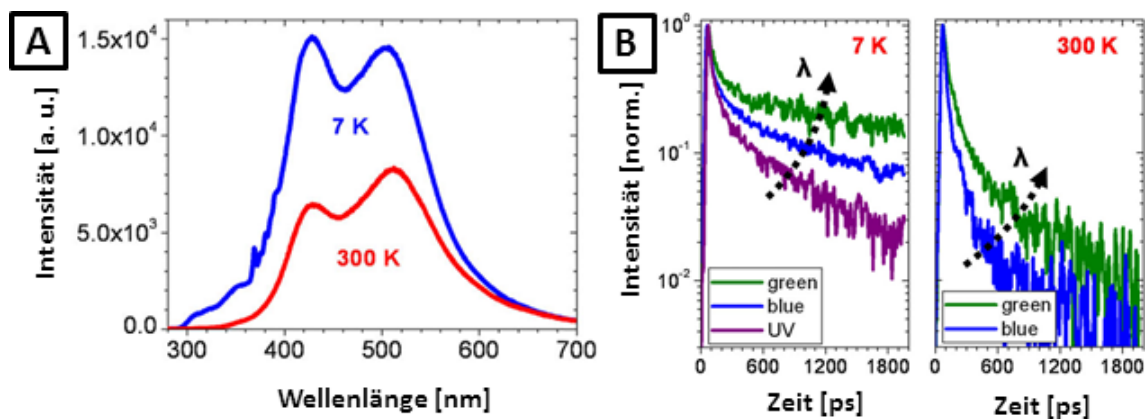


Abb. 4.76.: Photolumineszenzspektren der Nanodrähte bei RT und 4 K (A), zeitaufgelöste PL-Spektren bei 4K (B).

# Teil II

## Nanopartikelsynthese

„This section may give the reader the impression that one is dealing with some sort of alchemy rather than with physics. This impression is not completely unfounded.“

*Stefan Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*



---

## 5. Theoretische Grundlagen Teil II

### 5.1. Elektrochemische Wasserspaltung

Die elektrochemische Wasserspaltung ist eine heterogene Reaktion, die an den Elektrodenoberflächen einer Elektrolysezelle stattfindet. Eine solche Zelle ist, im einfachsten Fall, aufgebaut aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode und dem leitfähigen Elektrolyten.

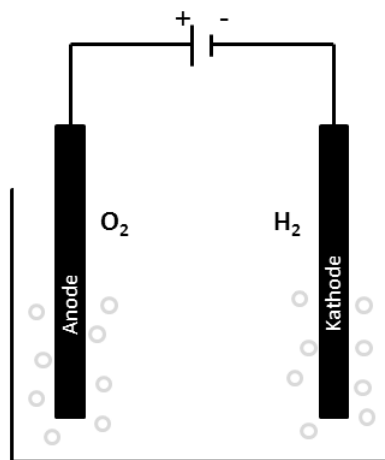
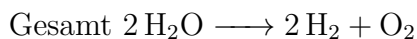
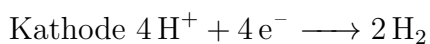
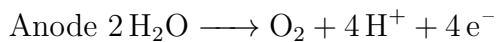


Abb. 5.1.: Aufbau einer Elektrolysezelle.

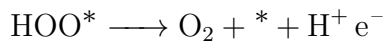
Die an den Elektroden stattfindenden Halbreaktionen, die Bildung von Wasserstoff an der Kathode (HER, *hydrogen evolution reaction*) und die Bildung von Sauerstoff an der Anode (OER, *oxygen evolution reaction*) lassen sich zu einer Gesamtreaktion zusammenfassen:



Das Standardpotential der Gesamtreaktion  $E^0$  beträgt 1.23 V, das heißt, um die Wasserspaltung zu erreichen, muss mindestens eine Spannung von 1.23 V an den Elektroden anliegen. In der Praxis ist die notwendige Spannung um die materialspezifische Überspannung  $\eta$  höher. Zudem müssen ohmsche Verluste  $\eta_{iR}$  der Elektrolysezelle kompensiert werden.

$$E = E^0 + \eta_{\text{OER}} + |\eta_{\text{HER}}| + \eta_{iR} \quad (5.1)$$

Obwohl die elektrolytische Wasserspaltung und damit auch die Sauerstoffentwicklungsreaktion schon sehr lange bekannt ist, ist dennoch der genaue Mechanismus unbekannt. Auf der Grundlage experimenteller und theoretischen Daten wurden mehrere Mechanismen entwickelt, davon wird der wichtigste Mechanismus im Folgenden kurz vorgestellt, wobei das Symbol \* eine katalytisch aktive Stelle des Katalysators kennzeichnet:<sup>[112]</sup>



Da die Adsorptionsenergien der an der OER beteiligten Adsorbate proportional zueinander sind, ist es zulässig, nur einzelne Adsorbatspezies für den Vergleich mehrerer Katalysatoren heranzuziehen. Häufig wird diese Differenz der freien Bindungsenergie der Spezies  $\text{O}^*$  und  $\text{HO}^*$  zur Klassifizierung verschiedener Katalysatoren verwendet. Trägt man die Überspannung gegen diese Differenz in einem Diagramm auf, so erhält man eine vulkanartige Auftragung, an dessen Spitze der aktivste Katalysator steht.

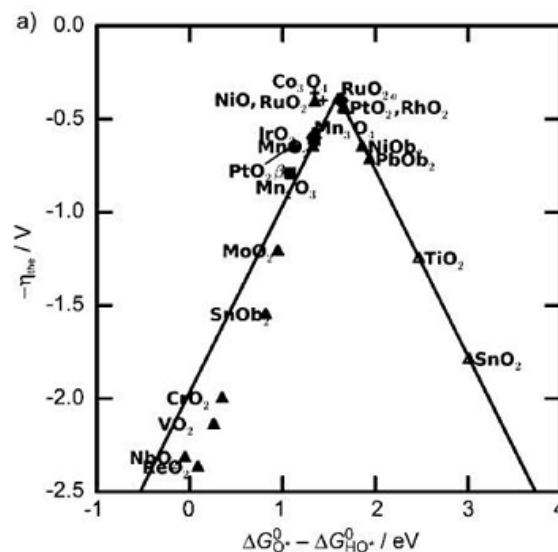


Abb. 5.2.: Vulkanplot der elektrochemischen Aktivität verschiedener Metalloxide<sup>[112]</sup>

Als Alternativmaterialien zu den edelmetallbasierten Materialien (z. B.  $\text{IrO}_2$ ) eignen sich zum Beispiel die Spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[113]</sup><sup>[114]</sup>,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ <sup>[115]</sup><sup>[116]</sup> und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[117]</sup><sup>[118]</sup>, da sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe OER-Aktivität aufweisen, kostengünstig herzustellen und stabil in alkalischen Medien sind.

## 5.2. Spinelle

Die Familie der Spinelle umfasst Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $AB_2X_4$  und leitet sich vom Mineral Spinell  $MgAl_2O_4$  ab, dessen Kristallstruktur schon 1915 von *Bragg* aufgeklärt wurde.<sup>[119]</sup> Bei den Kationen A und B handelt es sich häufig um Kombinationen von zwei- und dreiwertigen Ionen (2,3-Spinelle z. B.  $MgAl_2O_4$ ), es können aber auch Kombinationen aus zwei- und vierwertigen (4,2-Spinelle z. B.  $GeNi_2X_4$ ) bzw. ein- und sechswertigen Kationen (6,1-Spinelle z. B.  $WNa_2O_4$ ) auftreten. Das Anion X ist in der Regel Sauerstoff, seltener Schwefel ( $FeFe_2S_4$ ), Selen ( $CuCr_2Se_4$ ) oder Tellur ( $CuCr_2Te_4$ ).<sup>[120]</sup>

Spinelle kristallisieren in einer kubischen Elementarzelle (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ) mit acht Einheiten  $AB_2X_4$ . Der Gitterparameter  $a$  ist abhängig von der Zusammensetzung des Spinells und beträgt typischerweise etwa 8 Å ( $CoFe_2O_4 = 8.2436$  Å).<sup>[121]</sup> Die 32 Anionen besetzen in der Wychoff-Notation die 32e Position und bilden eine flächenzentrierte kubisch dichteste Packung. Die A Kationen besetzen die Position 8a (A-Position), wo sie tetraedrisch von vier Anionen koordiniert werden. Die B-Kationen besetzen die 16d Position und werden dort von sechs Anionen oktaedrisch koordiniert. Die 16c Position (B-Position), die ebenfalls oktaedrisch koordiniert wird, bleibt unbesetzt.

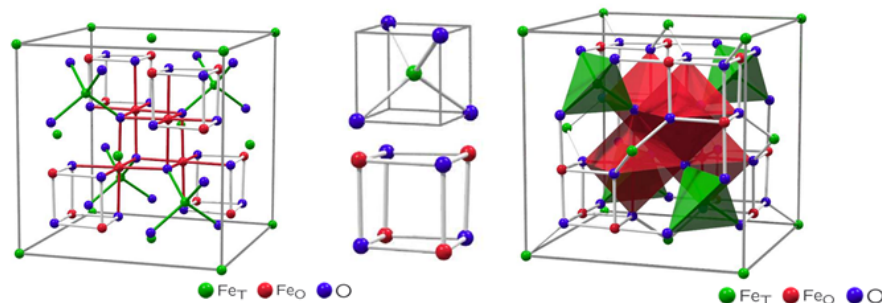


Abb. 5.3.: Kristallstruktur eines Spinells.<sup>[120]</sup>

Die Verteilung der Kationen auf die A- und B-Positionen ist im Wesentlichen vom Ionenradius, der Temperatur und der Kristallfeldstabilisierungsenergie abhängig. Die Kationenverteilung lässt sich wie folgt beschreiben:  $[A_{1-x}^{2+} B_x^{3+}]^{tetra} [A_x^{2+} B_{2-x}^{3+}]^{okta}$ . Besetzen die zweiwertigen Kationen ausschließlich A-Positionen ( $x = 0$ ), wird der Spinell als normal bezeichnet. Besetzen die zweiwertigen Kationen ausschließlich B-Positionen ( $x = 1$ ), handelt es sich um einen inversen Spinell. Oftmals werden sowohl A- als auch B-Positionen besetzt; diese Spinelle werden als gemischt bezeichnet. Der Inversionsgrad ist stark von der Herstellungsmethode abhängig. So liegen viele Spinelle, die in Hochtemperaturprozessen synthetisiert wurden, als normale oder inverse

Spinelle vor, während Spinelle derselben Zusammensetzung aus Niedertemperatursynthesen gemischt vorliegen. Die Art der Kationenbesetzung hängt stark von der Größe der Kationen ab, da kleinere Kationen eine niedrige Koordinationszahl und damit eine Besetzung der Tetraeder-Position bevorzugen. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE ab

Spinelle der Zusammensetzung  $MFe_2O_4$  ( $M$  = zweiwertiges Kation) werden als Ferrite bezeichnet. Viele Ferrite zeigen ein magnetisches Verhalten. Das ist darauf zurückzuführen, dass die meisten 3d-Elemente ein magnetisches Moment  $\mu$  aufweisen. Während die Abstände zwischen den Kationen im Kristallgitter für direkte Austauschprozesse zu groß ist, erlaubt die geometrische Situation den Aufbau einer magnetischen Ordnung über den A-O-B- und B-O-B-Superaustauschmechanismus. Der Ursprung des magnetischen Verhaltens von Ferriten lässt sich gut am Beispiel des inversen Spinells  $Fe_3O_4$  demonstrieren. Die magnetischen Momente der Kationen der A- und der B-Position sind antiparallel ausgerichtet. Das hat zur Folge, dass sich die magnetischen Momente der  $Fe^{3+}$ -Kationen aufheben und nur das magnetische Moment der  $Fe^{2+}$ -Kationen zur Gesamtmagnetisierung beiträgt. Hat das zweiwertigen Kation dagegen kein magnetisches Moment, z. B.  $Zn^{2+}$ , ist der Spinell nicht magnetisch.<sup>[122]</sup>

Die Bindung innerhalb des Spinellgitters ist aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffs ionischer Natur. Dennoch weisen einige Ferrite, insbesondere das Magnetit ( $\sigma = 2 \times 10^4 \Omega^{-1}m^{-1}$ )<sup>[123]</sup>, eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit auf, die etwa eine Magnitude unter der Leitfähigkeit metallischer Materialien liegt. Die hohe elektrische Leitfähigkeit des Magnetits beruht auf dem  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Hopping-Mechanismus ( $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ ).<sup>[124]</sup> Der Einfluss der Substitution von Eisenatomen durch andere Übergangselemente auf die elektrische Leitfähigkeit ist komplex und hängt davon ab, ob sie den Hopping-Mechanismus stören oder an ihm teilnehmen können ( $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+} + e^-$ ).

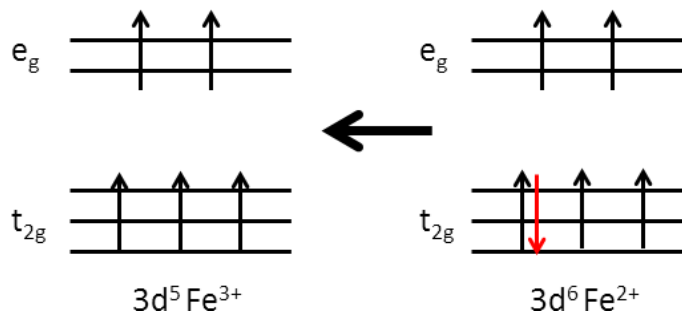


Abb. 5.4.: Hopping-Mechanismus in Spinellen.



## 5.3. Nanopartikelwachstum

Zur Synthese von nanostrukturierten Materialien existieren zwei verschiedene Syntheserouten, die sich elementar unterscheiden. Während der *top-down*-Ansatz den Abbau bereits bestehender, größerer Strukturen, zum Beispiel durch Mahlprozesse, beinhaltet, versucht der *bottom-up*-Ansatz den Aufbau der gewünschten Nanostruktur ausgehend von atomaren oder molekularen Bausteinen.<sup>[125]</sup> Weit verbreitet sind (Zersetzungs)-Reaktionen in hochsiedenden Lösungsmitteln. Für die Beschreibung des Wachstums von Nanopartikeln in einer lösungsbasierten Synthese eignet sich das Modell von *Victor LaMer*.<sup>[126]</sup> Dieser untersuchte die Bildung von Schwefelkolloiden infolge der Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure.

Dem Modell zufolge lässt sich der Bildungsprozess von Nanopartikeln in drei Phasen unterteilen.

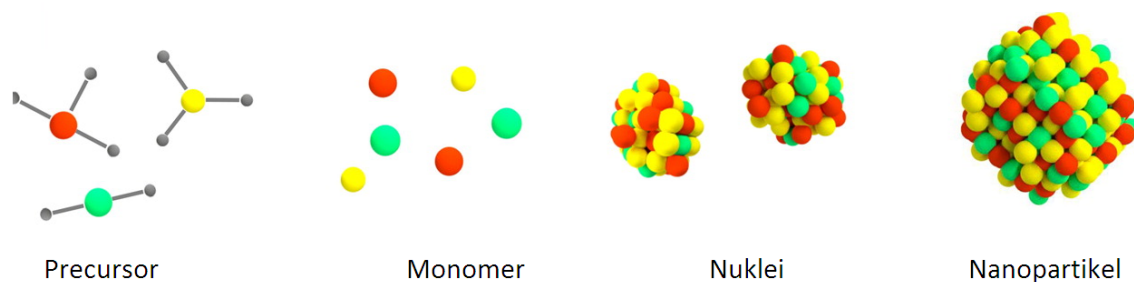


Abb. 5.5.: Phasen des Partikelwachstums nach *LaMer*.<sup>[127]</sup>

In der ersten Phase werden zunächst monomere Spezies durch die Reaktion oder den thermischen Abbau eines geeigneten Precursors freigesetzt, deren Konzentration in der Lösung zunehmend ansteigt. Mit steigender Konzentration wird die Sättigungskonzentration  $C_S$  erreicht. Bei dieser Konzentration kann eine heterogene Keimbildung an Verunreinigungen oder Gasblasen stattfinden. Wenn eine heterogene Nukleation aber nicht stattfinden kann, wird die Reaktionslösung metastabil und übersättigt. Die Konzentration des Monomers steigt weiter an, bis die kritische Konzentration  $C_{krit}$  erreicht wird. Mit Erreichen dieser Konzentration setzt schlagartig die homogene Selbstnukleation ein.

Die Nukleation beschreibt die Bildung einer neuen Phase innerhalb einer bereits bestehenden Phase. Im Fall der Bildung von Nanopartikeln in Lösung müssen die vorhandenen Monomere zunächst größere Cluster mit dem Radius  $r$  bilden. Die freie Enthalpie  $\Delta G_r$  eines solchen Clusters ergibt sich aus der folgenden Gleichung.

$$\Delta G_r = -\Delta G_v \frac{4}{3} r^3 + \sigma 4\pi r^2 \quad (5.2)$$

Der erste Teil der Gleichung ist volumenabhängig und aufgrund der freiwerdenden Gitterenergie negativ, während der zweite Teil oberflächenabhängig ist. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf von  $\Delta G_r$  in Abhängigkeit vom Partikelradius. Die Abbildung zeigt, dass  $\Delta G_r$  ein Maximum bei dem kritischen Partikelradius  $r_{krit}$  aufweist, das der Aktivierungsenergie für die Nukleation entspricht. Nuklei, die kleiner als  $r_{krit}$  sind, lösen sich wieder auf, während größere Nuklei ihre freie Enthalpie durch weiteres Wachstum verringern können.

Dieser Prozess hat eine deutliche Abnahme der Monomerkonzentration zur Folge. Wird die kritische Konzentration  $C_{krit}$  wieder unterschritten, wird der Nukleationsprozess unterbrochen. In der dritten Phase erfolgt das Wachstum der gebildeten Nanopartikel durch die Aufnahme von Monomeren aus der Reaktionslösung. Unterschreitet die Monomerkonzentration die Sättigungsgrenze, ist das Partikelwachstum beendet. Wird die Synthese zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht abgebrochen, kann es aufgrund der Ostwaldreifung zu einer weiteren Zunahme der Partikelgröße kommen.

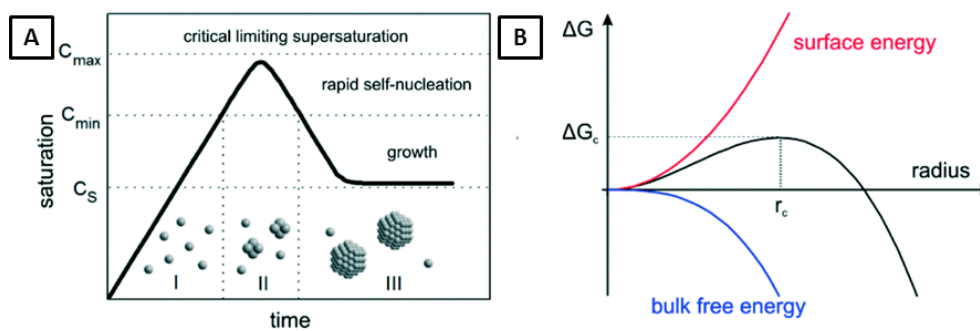


Abb. 5.6.: Verlauf der Monomerkonzentration nach dem *LaMer*-Modell während der Bildung von Nanopartikeln.<sup>[128]</sup>

Um das weitere Wachstum und Agglomeration, zu der Nanopartikel aufgrund ihrer großen Oberfläche neigen, zu unterdrücken, werden *capping agents* eingesetzt, die die Partikeloberfläche sterisch oder elektronisch abschirmen. Die elektrostatische Abschirmung kann durch die Adsorption von Ionen auf der Partikeloberfläche erfolgen. Da unter Partikeln mit gleicher Ladung repulsive Wechselwirkungen herrschen, wird die Annäherung von Partikeln unterdrückt. Die stabilisierende Wirkung von sterisch anspruchsvollen Liganden und Polymeren setzt sich aus der Entropie- und der Enthalpiestabilisierung zusammen. Verhaken sich die Ligandenhüllen zweier Partikel, sinkt unter der Abnahme der Entropie die Beweglichkeit der Partikel. Diese Verhakung hat auch zur Folge, dass der osmotische Druck an dieser Stelle steigt. Nachströmendes Dispersionsmedium gleicht dieses Druckgefälle aus und treibt die Partikel wieder auseinander. Dazu werden häufig Polymere (z. B. Polyvinylpyrrolidon PVP), langkettige Amine, Carbonsäuren und Thiole eingesetzt.

## 5.4. Bismutterrit $\text{BiFeO}_3$

Das pseudobinäre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -System enthält mehrere Bi-Fe-O-Phasen, darunter die Phasen  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  und  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ .<sup>[129]</sup> Die größte Bedeutung besitzt jedoch das Bismutterrit  $\text{BiFeO}_3$ , das als rhomboedrisch verzerrter Perowskit mit den Gitterparametern  $a = 3.965 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 89.4^\circ$ ,<sup>[130]</sup> bzw.  $a = 5.58 \text{ \AA}$  und  $c = 13.9 \text{ \AA}$  in der hexagonalen Darstellung<sup>[131]</sup> der Elementarzelle kristallisiert. Perowskite mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$  kristallisieren in einer kubischen Elementarzelle, in der die Kation A die Position in der Mitte des Kubus und die B-Kationen dessen Ecken besetzen. Die B-Kationen sind zudem von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. In vielen Perowskiten sind diese  $\text{BO}_6$ -Oktaeder gegeneinander verkippt, was zu einer rhomboedrischen Verzerrung der Perowskitstruktur führt.

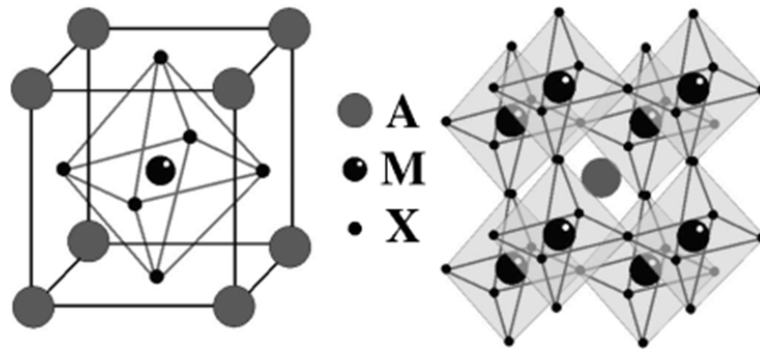


Abb. 5.7.: Die Perowskitstruktur<sup>[132]</sup>

Seine Bedeutung verdankt  $\text{BiFeO}_3$  seiner multiferroischen Natur, die auf die Verschiebung der  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen entlang der  $c$ -Achse und einer verkanteten Anordnung der Spins der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die sich zu einer zykloiden Spinstruktur mit einer Periodenlänge von 62 nm anordnen, zurückführen lässt.<sup>[133] [134] [135]</sup> Um zu den Multiferroika gezählt zu werden, muss ein Material mindestens zwei der ferroischen Eigenschaften (Anti-)ferromagnetismus, (Anti-)ferroelektrizität und (Anti-)ferroelelastizität simultan aufweisen.<sup>[136]</sup>  $\text{BiFeO}_3$  ist eines der wenigen bekannten Materialien, dass multiferroisches Verhalten auch bei Raumtemperatur zeigt und simultan ferroelektrisch (Curie-Temperatur  $T_C = 830 \text{ }^\circ\text{C}$  und antiferromagnetisch (Neel-Temperatur  $T_N = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ist. Multiferroika bilden sie Grundlage für mögliche neuartigen Speichermedien, für Applikationen in der Spintronik und für den Bau von Sensoren.<sup>[137] [138]</sup>



## 6. Ergebnisse Teil II

### 6.1. Entwicklung eines *single-source*-Precursors für Bismutferrit

Aufgrund seiner Bedeutung als multiferroisches Material wurden bereits eine Vielzahl von Syntheserouten für Bismutferrit  $\text{BiFeO}_3$  entwickelt.<sup>[139] [140] [141] [142] [143] [144]</sup> Allerdings ist die Herstellung von phasenreinen Proben besonders herausfordernd, da häufig die Bildung bismutreicher Nebenphasen wie  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  beobachtet wird. So ist seit den 1960ern bekannt, dass die Festkörperreaktion zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen um  $800\text{ }^\circ\text{C}$  unabhängig von den Synthesebedingungen stets mit Nebenphasen verunreinigtes Produkt liefert.<sup>[145]</sup> Die Bildung dieser Nebenphasen wurde lange Zeit nicht verstanden, jedoch konnten *Bernardo et al.* 2011 zeigen, dass während der Diffusion von  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zunächst  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , anschließend  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und abschließend  $\text{BiFeO}_3$  gebildet wird. Jedoch verhindert das zeitgleiche auskristallisieren des stabilen  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  die Vervollständigung der Reaktion, sodass stets Verunreinigungen zurückbleiben.<sup>[146]</sup> Neben der Hochtemperatursynthese sind auch einige Niedrigtemperatursynthesen bekannt. Der bislang einzige Bericht über die Verwendung eines SSP zur Herstellung von  $\text{BiFeO}_3$  stammt von *Moniz et al.* aus dem Jahr 2014. Die Eignung des heterobimetallischen Komplexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiCl}_2]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) als AACVD-Precursor für das Wachstum von BFO-Filmen auf verschiedenen Substraten bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem anschließenden Tempersschritt bei  $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  wurde untersucht. Dabei wurden bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  phasenreine Filme mit einer direkten Bandlücke von  $2.1\text{ eV}$  erhalten, die eine hohe Aktivität für die Wasserspaltung unter sichtbarem Licht aufwiesen.<sup>[147]</sup>

Im Folgenden wird die Eignung der Verbindungen  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{OAc})_2]$ <sup>[148]</sup> **1** und  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{O}_2(^t\text{Bu}))_2]$ <sup>[149]</sup> **2** als *single-source*-Precursoren für die nasschemische Synthese von  $\text{BiFeO}_3$ -Partikeln untersucht.

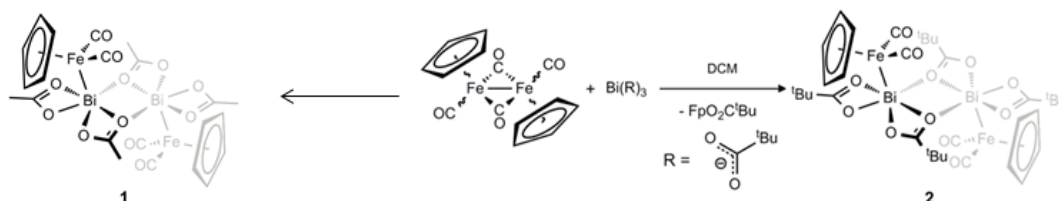


Abb. 6.1.: Synthese der Precursoren **1** und **2**.

Verbindung **1** und **2**<sup>1</sup> wurden zunächst thermogravimetrisch untersucht. Dabei wurden **1** und **2** unter Argon mit einer Heizrate von 10 K/min auf 450 °C aufgeheizt. Das erhaltene TGA/DTA-Thermogramm (Abbildung 6.2) zeigt durch einen Massenverlust, dass sich **1** bei ca. 200 °C thermisch zersetzt, während **2** erst bei 180 °C zerfällt. Verbindung **1** zeigt noch eine weitere, zweistufige Massenabnahme bei 300 und 350 °C, während **2** eine weitere Massenabnahme erst bei 400 °C zeigt.

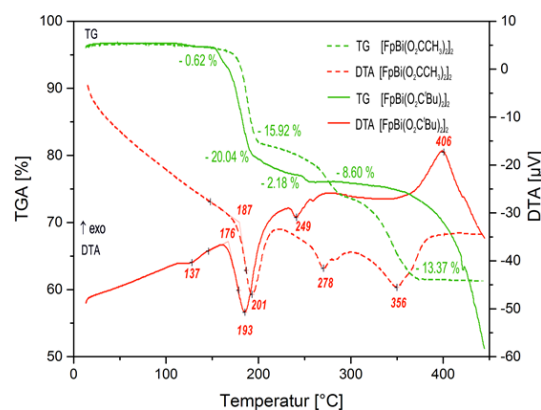


Abb. 6.2.: Thermische Analyse der Precursoren **1** (gestrichelte Linie) und **2** (durchgezogene Linie).

Für Thermolysereaktionen wurden 200 mg **1** zunächst in 10 mL Octadecen suspendiert und langsam auf 215, 230 und 245 °C aufgeheizt und 1h gerührt. Dabei wird die orangefarbene Suspension bei ca. 200 °C schwarz. Die abgekühlte Suspension wird zentrifugiert, um den entstandenen Feststoff abzutrennen. Das Zersetzungsprodukt wird dreimal mit Chloroform gewaschen, um Reste des Lösungsmittels zu entfernen.

Die chemische Zusammensetzung der Rohprodukte wurde zunächst mittels EDX bestimmt. Dabei zeigte sich, dass nur das bei 245 °C hergestellte Produkt **I** mit einer Zusammensetzung von 53 at-% Bi, 47 at-% Fe ungefähr dem idealen Bi:Fe-Verhältnis von **1** entspricht, was einer vollständigen Zersetzung des Precursors entspricht. Die bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben **II** und **III** weisen dagegen einen mit sinkender Temperatur steigenden Bismutüberschuss auf. Zudem wurde für alle Proben ein hoher Kohlenstoffgehalt festgestellt, der auf die Anwesenheit organischer Gruppen schließen lässt. Die Proben wurden daher in Anschluss mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Ein Vergleich des IR-Spektrum des Precursors **1** (schwarz) mit dem Spektrum des Zersetzungsproduktes (rot) zeigt den Verlust der charakteristischen Absorptionsbanden für die Carbonylgruppen um 2000 cm<sup>-1</sup> durch die Thermolyse, während die Banden für die Carboxylatgruppe noch im Zersetzungsprodukt vorhanden sind.

<sup>1</sup>Die Precursoren wurden freundlicherweise von Prof. Limberg, Universität Berlin, zur Verfügung gestellt

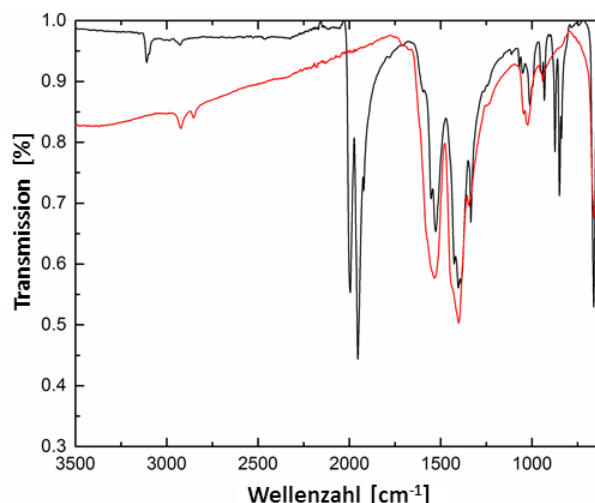


Abb. 6.3.: FTIR-Spektrum des Precursors **1** (schwarz) und des Zersetzungsprodukts bei 245 °C (rot).

Die amorphen Rohprodukte wurden für 3 h bei 600 °C an Luft kalziniert, um kristallines  $\text{BiFeO}_3$  zu erhalten. Dabei entsteht ein Feststoff mit der für  $\text{BiFeO}_3$  charakteristischen orangen Farbe. Eine EDX-Analyse der kalzinierten Proben zeigt für alle Proben einen Verlust von Bismut, wahrscheinlich durch das Verdampfen des leicht sublimierbaren  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Die Röntgendiffraktogramme der calcinierten Proben sind in Abbildung 6.4 abgebildet. Die intensivsten Reflexe der Diffraktogramme können der rhomboedrisch verzerrten Perowskitstruktur von  $\text{BiFeO}_3$  zugeordnet werden. Probe **II** und **III** enthalten neben  $\text{BiFeO}_3$  (PDF 71-2494) als Hauptphase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (PDF 20-0836) und  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (PDF 46-0416) als Nebenphasen, während Probe **I** neben  $\text{BiFeO}_3$  nur geringen Mengen  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  enthält. Das Ergebnis der EDX-Analyse sowie der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1.: Ergebnisse der EDX-Messungen.

Probe	Precursor	$T_{\text{Zersetzung}}$	Bi : Fe (at-%)	Bi : Fe (at-%)	Phase
<b>I</b>	<b>1</b>	245 °C	53 : 47	51 : 49	93.5 wt% $\text{BiFeO}_3$ 6.5 wt% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
<b>III</b>	<b>1</b>	230 °C	57 : 43	54 : 46	87.7 wt% $\text{BiFeO}_3$ 8.6 wt% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 3.4 wt% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$
<b>III</b>	<b>1</b>	215 °C	62 : 38	58 : 42	82.0 wt% $\text{BiFeO}_3$ 12.6 wt% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 5.4 wt% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$
<b>IV</b>	<b>2</b>	245 °C	100 : 0	100 : 0	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
<b>V</b>	<b>2</b>	215 °C	100 : 0	100 : 0	$\text{Bi}_2\text{O}_3$

Das FTIR-Spektrum des nahezu phasenreinen  $\text{BiFeO}_3$  zeigt ausgeprägte Absorptions-

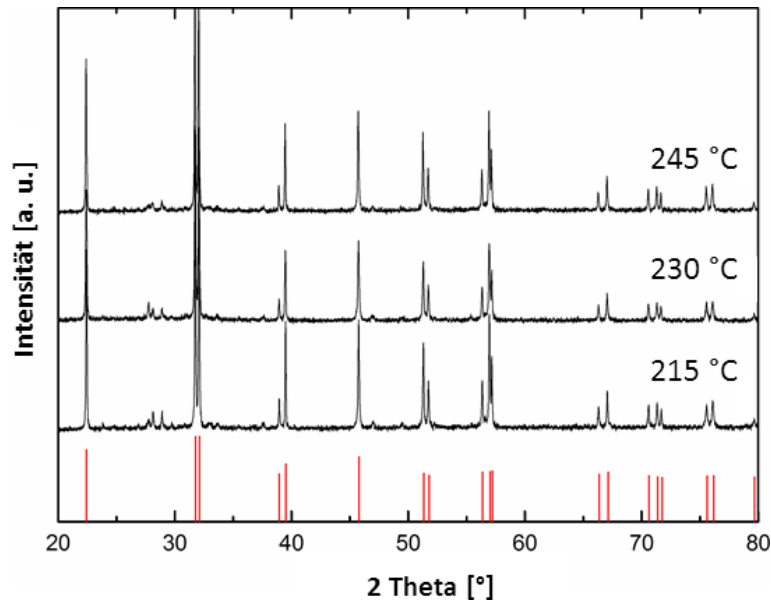


Abb. 6.4.: Röntgendiffraktogramme der  $\text{BiFeO}_3$ -Partikel nach der Kalzinierung.

banden um  $530$  und  $430\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für Streck- und Biegeschwingungen der Fe-O Bindung des  $\text{FeO}_6$ -Oktaeders sind. Um die Bandlücke des kalzinierten  $\text{BiFeO}_3$  zu bestimmen, wurden UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion aufgenommen. Unter Anwendung der Kubelka-Munk-Gleichung konnte eine Bandlücke von  $2.1\text{ eV}$  bestimmt werden.<sup>[150]</sup>

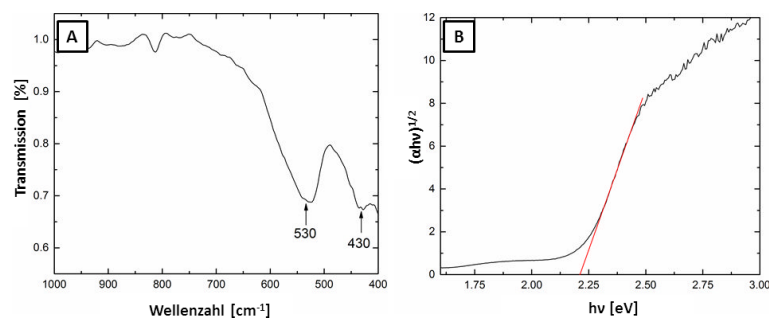


Abb. 6.5.: IR-Spektrum (A) und UV-Vis-Spektrum (b) des kalzinierten  $\text{BiFeO}_3$ .

Abbildung 6.6 zeigt verschiedene TEM-Aufnahmen der  $\text{BiFeO}_3$ -Partikel, die eine relativ breite Größenverteilung zwischen  $100$  und  $200\text{ nm}$  aufweisen. Die Partikel sind zudem in Folge der Wärmebehandlung versintert. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme (Abbildung 6.6C) sowie das SAED-Beugungsmuster zeigen die hochkristalline Natur der Partikel.

XPS ist eine sehr oberflächensensitive Methode, die zusätzlich empfindlich für Oxidationszuständen von Elementen ist. Eine XPS-Messung für die kalzinierte Probe **III** zeigt die Anwesenheit der erwarteten Elemente Bismut, Eisen und Sauerstoff. Zusätz-



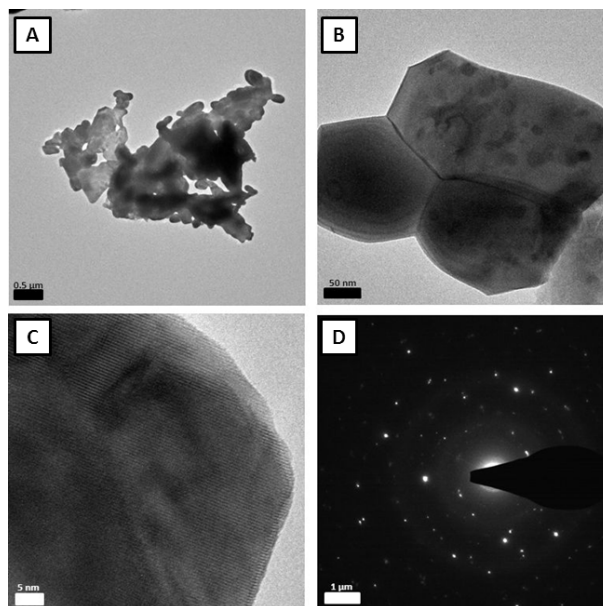


Abb. 6.6.: TEM-Aufnahmen der BiFeO<sub>3</sub>-Partikel (a-c) und SAED-Muster (d).

lich wurde noch eine geringe Menge Kohlenstoff festgestellt. Da Kohlenstoff auch nach dem *sputtern* mit Argonionen nachgewiesen werden konnte, handelt es sich hierbei nicht nur um eine Kontamination der Oberfläche, stattdessen ist der Kohlenstoff auch in die Partikel eingebaut. Das hochauflösende Spektrum der Bi 4f-Region zeigt die für Bi<sup>3+</sup> charakteristischen Peaks bei 164 und 159 eV. Für Eisen zeigen die Fe 2p-Peakpositionen bei 724 und 710 eV sowie die Existenz und Lage der Fe 2p-Satelliten bei 719 eV das Vorhandensein von Fe<sup>3+</sup> an, während keine Hinweise für Fe<sup>2+</sup> gefunden werden konnten.

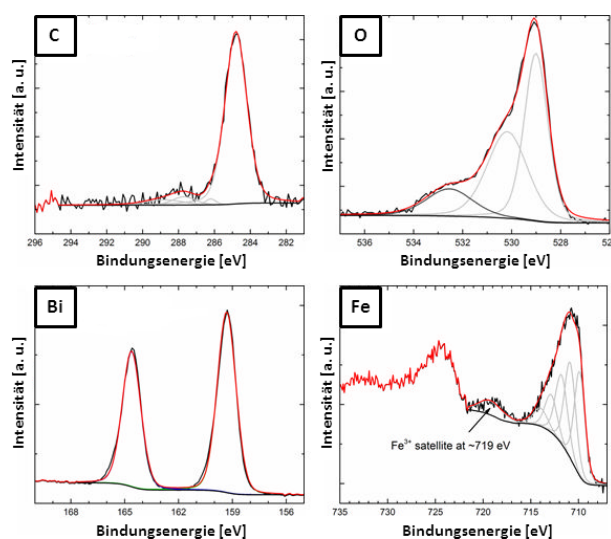


Abb. 6.7.: C 1s, O 1s, Fe 2p und Bi 4f XPS-Spektren für BiFeO<sub>3</sub>; experimentelle Daten (schwarz, Umhüllende (rot) und Entfaltung (grau).

Die magnetischen Eigenschaften von Probe **III** wurden mittels VSM (*vibrating sample*)- und SQUID (*superconducting quantum interference device*)-Magnetometrie untersucht. Die 300 K M(H)-Magnetisierungskurve (Abbildung 6.8A) zeigt bei hohem Feld eine, oft für antiferromagnetische Materialien beobachtete, lineare Abhängigkeit. Im tiefen Feld kann ein schwaches ferromagnetisches Signal aufgrund der verkanteten antiferromagnetischen Spinstruktur beobachtet werden. Die maximale Magnetisierung bei Raumtemperatur beträgt 0.73 emu/g bei 9 T. Dieser Wert ist, verglichen mit bulk-BiFeO<sub>3</sub>, wesentlich höher, was auf Größeneffekte und unkompenzierte Oberflächenspins zurückgeführt werden kann. Die 5 K Magnetisierungskurve zeigt eine offene Hysterese, die nicht in der 300 K Kurve sichtbar ist, und auf superparamagnetisches Verhalten hinweist, dass auch in der temperaturabhängigen Magnetisierung sichtbar ist. Die M(T)-Daten (Abbildung 6.8B) zeigen eine klare Aufspaltung zwischen *field-cooled* (FC) und *zero-field-cooled* (ZFC)-Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen aufgrund der Neel-Relaxation kleinerer Partikel in der Proben. Des Weiteren ist sowohl in der ZFC als auch in der FC-Kurve bei  $236 \pm 3$  K ein kleiner Knick (markiert durch einen Pfeil) sichtbar. Dieser Knick zeigt die Anwesenheit einer kleinen Menge Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> an, da dieses Material laut Literatur einen Übergang von antiferromagnetisch zu paramagnetisch bei 250-260 K durchläuft. Die geringere beobachtete Temperatur kann auf Größeneffekte zurückgeführt werden. Da sich Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> antiferromagnetisch verhält, hat es kaum Einfluss auf die M(H)-Kurve. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> konnte zudem auch mittels Mössbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden.

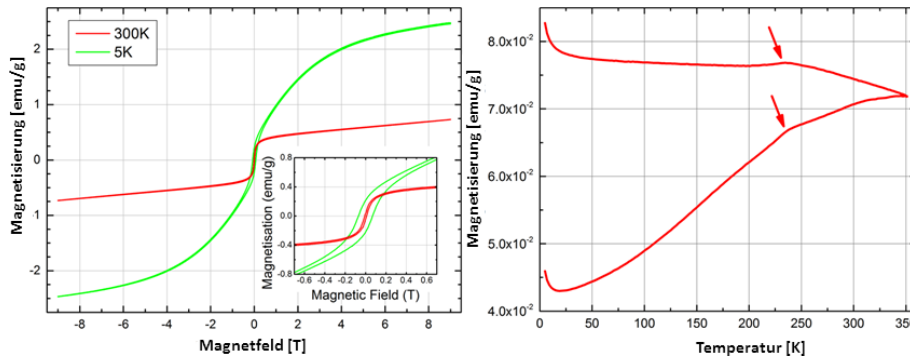


Abb. 6.8.: M(H)-Kurve (A) und M(T)-Kurve (b) für Probe **III** für 300 und 5 K.

Mössbauer-Spektren wurden bei Raumtemperatur (300 K), 80 K und 4.3 K aufgenommen. Die Hyperfeinparameter sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für BiFeO<sub>3</sub> (Tabelle B1). Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Das 300 K Spektrum besteht aus einem Sextett entsprechend der antiferromagnetischen BiFeO<sub>3</sub>-Phase, sowie mehreren (super-)paramagnetischen Dubletts. Das Sextett zeigt eine deutlich sichtbare Asymmetrie der gegenüberliegenden Linien wie z. B. 1 und

6. Dieses Phänomen wird oft mit einem anisotropen Hyperfeinmagnetfeld, verursacht durch die komplexe Spinstruktur, erklärt.<sup>[151]</sup> Aufgrund der hohen Neel-Temperatur von  $\text{BiFeO}_3$  kann angenommen werden, dass das Dublett durch das superparamagnetische Verhalten der kleinsten  $\text{BiFeO}_3$ -Partikeln verursacht wird. Diese Annahme wird bestätigt, da das Dublett bei 80 K und 4.3 K zunehmend kleiner wird. Die isomere Verschiebung zeigt eine deutliche Abnahme bei dem Übergang von 300 K zu 80 K, aber nur eine schwache Abnahme bei dem Übergang zwischen 80 K und 4.3 K. Es kann angenommen werden, dass der kleine verbleibende Beitrag durch eine kleine Menge einer paramagnetischen, eisenhaltigen Phase verursacht wird. Die Änderung in der isomeren Verschiebung bedeutet, dass der größte Teil des Dubletts bei 300 K durch superparamagnetisches  $\text{BiFeO}_3$  verursacht wird, dass bei 80 K magnetisch blockiert wird. Bei genauerem Hinsehen kann man im Bereich niedriger Beschleunigungen in der Mitte des Raumtemperaturspektrums zwei weitere Dubletts identifizieren, deren Hyperfeinparameter denen von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  bei Raumtemperatur entsprechen. Des Weiteren findet man in den Spektren bei 80 K und 4.3 K zwei kleinere Sextetts, deren Hyperfeinparameter  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  zugeordnet werden können. Aufgrund des höheren Eisengehaltes der  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Phase verglichen mit  $\text{BiFeO}_3$  entspricht die Spektralfläche von 9 %, die proportional ist zur Anzahl der Eisenatome, einem Gehalt an  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  von 5-6 at-%.

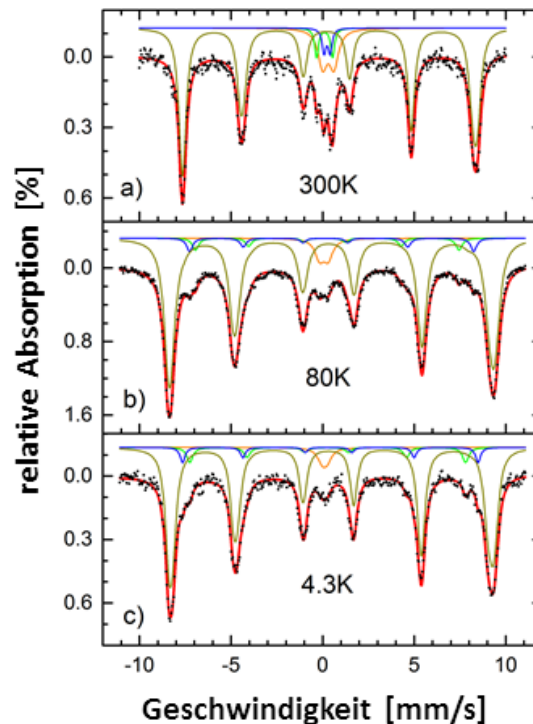


Abb. 6.9.: Mössbauerspektren aufgenommen bei 300 K, 80 K und 4.3 K.

Um den Einfluss des Precursordesigns auf die Bildung von  $\text{BiFeO}_3$ -Partikeln zu testen,

wurden Thermolysereaktionen mit **2** durchgeführt. Anstelle einer Acetatgruppe besitzt **2** eine Pivalatgruppe. Für Thermolysereaktionen wurden 200 mg **2** zunächst in 10 mL Octadecen suspendiert und langsam auf 215 und 245 °C aufgeheizt und 1h gerührt. Dabei wird die rote Suspension bei ca. 200 °C schwarz. Die abgekühlte Suspension wird zentrifugiert, um den entstandenen Feststoff abzutrennen. Das Zersetzungsprodukt wird dreimal mit Chloroform gewaschen, um Reste des Lösungsmittels zu entfernen. Die chemische Zusammensetzung der Rohprodukte wurde zunächst mittels EDX bestimmt. In beiden Reaktionsprodukten wurde ausschließlich Bismut und Kohlenstoff gefunden, jedoch kein Eisen. Das FTIR-Spektrum zeigt zudem nur schwache Absorptionsbanden, die auf geringe Spuren von unzersetztem Precursor hindeuten. Nach der Kalzinierung bei 600 °C wurde ein gelbes Pulver erhalten, das dem Röntgendiffraktogramm nach nur das Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PDF 44-1449) als Hauptphase sowie Spuren des nicht-stöchiometrischen  $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$  (PDF 27-0051) enthält.

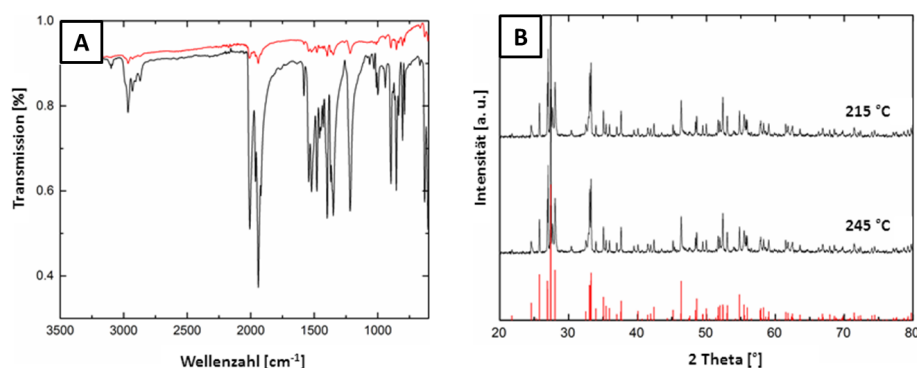


Abb. 6.10.: IR-Spektrum des unkalzinierten Zersetzungsprodukts (A) und XRD des kalzinierten Zersetzungsprodukt von **2** (b).

## 6.2. Synthese von sub-10 nm CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel besitzen mehrere potenzielle Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in der Katalyse<sup>[152]</sup>, in elektronischen Bauelementen, als Grundlage für Datenspeicher und in Ferrofluiden<sup>[153]</sup>, besonders aber aufgrund der geringen Toxizität und guten Biokompatibilität in der Medizin.<sup>[154]</sup> Sie können in der Magnetresonanztomographie (MRT) als Kontrastmittel<sup>[155]</sup> eingesetzt werden oder in der therapeutischen Hyperthermiebehandlung<sup>[156]</sup>, die die Temperaturempfindlichkeit von Krebszellen ausnutzt. Eine weitere Applikation besteht in dem gezielten Transport von Medikamenten im Körper mit Hilfe von Nanopartikeln.<sup>[157]</sup>

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten wurden verschiedene Syntheseprotokolle, unter anderem die Kofällung,<sup>[158] [159]</sup> die Sol-Gel-Methode,<sup>[160]</sup> die Verwendung von Mikroemulsionen,<sup>[161]</sup> Laserablation<sup>[162]</sup> und Hydro- und Solvothermalsynthesen<sup>[163] [164]</sup> entwickelt, die sich unter anderem in den verwendeten Precursoren, Lösungsmitteln, *capping agents* und der resultierenden Partikelmorphologie und Größenverteilung unterscheiden.

Die thermische Zersetzung metallorganischer Precursoren in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln ist eine vielseitige und weitverbreitete Methode zur Erzeugung von kleinen, monodispersen Nanopartikeln. Im Fall der Ferritpartikel bietet sich die Verwendung von Metallacetylacetonaten an, diese sind für nahezu alle Metalle synthetisch einfach zugänglich, aber auch kommerziell erhältlich. Sie sind in der Regel gut in organischen Lösungsmitteln löslich und zersetzen sich schon bei moderaten Temperaturen. *Sun et al.* konnten monodisperse, 4 nm große Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel durch die thermische Zersetzung von Fe(acac)<sub>3</sub> in einem Gemisch aus Ölsäure, Oleylamin, 1,2-Hexadecanthiol und Dibenzylether bei 200 °C und anschließender Nachbehandlung bei 270 °C herstellen.<sup>[165]</sup> Vergleichbare Partikeldurchmesser wurden von *Qi et al.* bei der thermischen Zersetzung von Fe(acac)<sub>3</sub> in einer Mischung aus Oleylamin und Dibenzylether bei 200 °C ohne Nachbehandlung beobachtet.<sup>[166]</sup>

*Hyeon et al.* synthetisierten 10 nm große Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel mittels der *hot-injection*-Methode, bei der Fe(CO)<sub>5</sub> in ein Gemisch aus Ölsäure und Dioctylether bei 100 °C gegeben und anschließend durch Refluxieren bei 300 °C.<sup>[167]</sup> zersetzt wird.

Während die oben beschriebenen Synthesen sphärische Nanopartikel liefern, können unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch andere Partikelmorphologien erhalten werden. So konnten *Zhang et al.* oktaedrische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel durch den thermischen Abbau von Eisen(III)-oleat in Tetracosan in Anwesenheit von Oleylamin als *capping agent* bei 380 °C herstellen,<sup>[168]</sup> während *Gao et al.* würfelförmige Partikel ausgehend von Fe(acac)<sub>3</sub> in einem Gemisch bestehend aus Ölsäure, Oleylamin und Octadecen und

TOPO als *capping agent* bei 260 °C synthetisieren konnten.<sup>[169]</sup>

Durch die Wahl geeigneter Precursoren können diese Syntheseprotokolle in modifizierter Form auch zur Synthese substituierter  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -Spinelle ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) genutzt werden. *Georgiadou et al.* synthetisierten 9 nm große  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel durch die Thermolyse von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Co}(\text{acac})_3$  in Oleylamin bei 200 °C für 24 h.<sup>[170]</sup> *Perez-Mirabet et al.* nutzten die Thermolyse der Metallacetylacetonate  $\text{M}(\text{acac})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) zusammen mit  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  bei 220 °C zur Synthese von  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ). Die Kombination aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Co}(\text{acac})_2$  kann auch zur Synthese kubischer  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Partikel mit Kantenlängen im Bereich zwischen 18-27 nm in einem Gemisch aus Decansäure, Squalan und Dibenzylether genutzt werden.<sup>[171]</sup>

Eisenbasierte Spinelle vom Typ  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) sind vergleichsweise wenig toxisch, chemisch sehr stabil und ihre Eigenschaften, wie ihre elektrische Leitfähigkeit und der Inversionsgrad des Spinells lassen sich über ihre Zusammensetzung in einem großen Bereich variieren. Sie sind ideale Kandidaten als Elektrodenmaterialien für die elektrochemische Wasserspaltung, da sie, im Gegensatz zu dem etablierten Elektrodenmaterialien, den Edelmetallen Platin und Palladium, nur Elemente enthalten, die in großen Mengen und kostengünstig verfügbar sind.

### 6.2.1. Einfluss der Partikelgröße auf die elektrochemische Aktivität

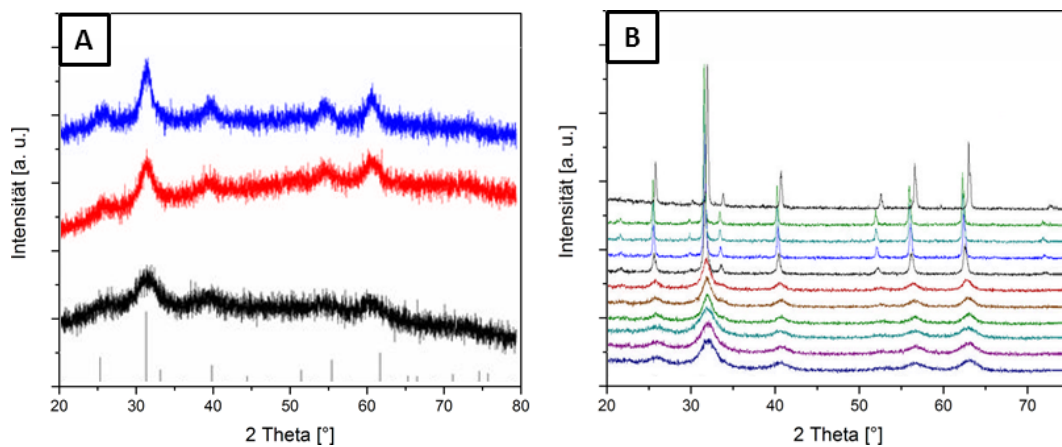
In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Partikelgröße am Beispiel von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  untersucht. Dazu wurden 1 mmol  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und 0.5 mmol  $\text{Co}(\text{acac})_2$  in 6 g Oleylamin gelöst und auf 200, 250 bzw. 300 °C geheizt und die Reaktionsmischung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Nanopartikel wurden aus der erkalteten Dispersion durch Zentrifugation isoliert und mehrfach mit einer Mischung aus Ethanol und Chloroform (1:1) gewaschen. Die resultierenden Partikel können in unpolaren Lösungsmitteln dispergiert werden, diese Dispersionen sind über Monate stabil, ohne dass es zur Sedimentation der Partikel kommt. Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde mittels EDX bestimmt. Das Co:Fe-Verhältnis ist für die Proben **I-III** mit 32 at-% Co und 68 at-% nahe der idealen Zusammensetzung von 1:2. Es kann kein Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Partikel festgestellt werden. Des Weiteren zeigt das EDX-Spektrum neben der Anwesenheit der erwarteten Elemente Kobalt, Eisen und Sauerstoff auch Kohlenstoff.

Tab. 6.2.: Ergebnisse der EDX-Analyse und der Partikelgrößenbestimmung.

Probe	Zusammensetzung	Co:Fe (at-%)	XRD [nm]	TEM [nm]
<b>I</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33.3:65.7	3.5	3.1 ± 0.9
<b>II</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33.5:65.5	5.1	4.1 ± 1.0
<b>III</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32.8:67.2	7.2	5.9 ± 1.8

Die Röntgendiffraktogramme der Proben **I-III** zeigen nur die erwarteten Reflexe für kubisches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei  $\Theta = 35^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $65^\circ$  (PDF 22-1086), die den Gitterflächen (220), (311), (400), (511) und (440) entsprechen; andere Phasen konnten nicht beobachtet werden. Die Reflexe sind aufgrund der nanokristallinen Natur der Partikel stark verbreitert, die Halbwertsbreite der Partikel nimmt mit steigender Temperatur leicht ab. Basierend auf einer Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme können die Partikelgrößen bestimmt werden: 3.5 nm (200 °C), 5.1 nm (250 °C) und 7.2 nm (300 °C).

Zusätzlich wurde in einer temperaturabhängigen *in-situ* XRD-Messung das thermische Verhalten von 5.1 nm großen CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 850 °C in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft untersucht. Dazu wurde die Temperatur stufenweise um 100 °C erhöht und nach einer Haltezeit von 1 h jeweils eine XRD-Messung durchgeführt. Mit steigender Temperatur nimmt die Reflexbreite im Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C zunächst nur unwesentlich ab. Dagegen setzt ab 600 °C das Sintern der Kristallite zur größeren Partikeln ein, was sich in der Bildung scharfer Reflexe äußert. Die Verschiebung der Diffraktogramme zu kleineren Winkeln ist der Temperaturabhängigkeit der Streufaktoren geschuldet. In der abgekühlten Probe konnten neben der Spinellphase keine weiteren Phasen gefunden werden.


Abb. 6.11.: XRD von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln hergestellt bei 200, 250 und 300 °C (A), *in-situ*-XRD-Messung im Temperaturbereich 25-850 °C (B).



Neben der Bestimmung der Partikelgröße basierend auf den Röntgendiffraktogrammen wurden zusätzlich TEM-Aufnahmen der Partikel hinsichtlich der Partikelgröße ausgewertet. Dazu wurden jeweils zahlreiche Partikel, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, vermessen und statistisch ausgewertet. Die ermittelten Partikelgrößen ( $3.1 \text{ nm} \pm 0.9$  ( $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $4.1 \text{ nm} \pm 1.0$  ( $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und  $5.9 \text{ nm} \pm 1.8$  ( $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )) stimmen gut mit den zuvor berechneten Werten aus den Pulverdifraktogrammen überein. Zusätzlich zeigen sowohl die TEM-Aufnahmen als auch die ermittelte Partikelgrößenverteilung, dass durch die Verwendung von Oleylamin als *capping agent* bei  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  nahezu monodisperse Partikel synthetisiert wurden, während sich bei  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  Partikel mit einer deutlich breiteren Größenverteilung bildeten.

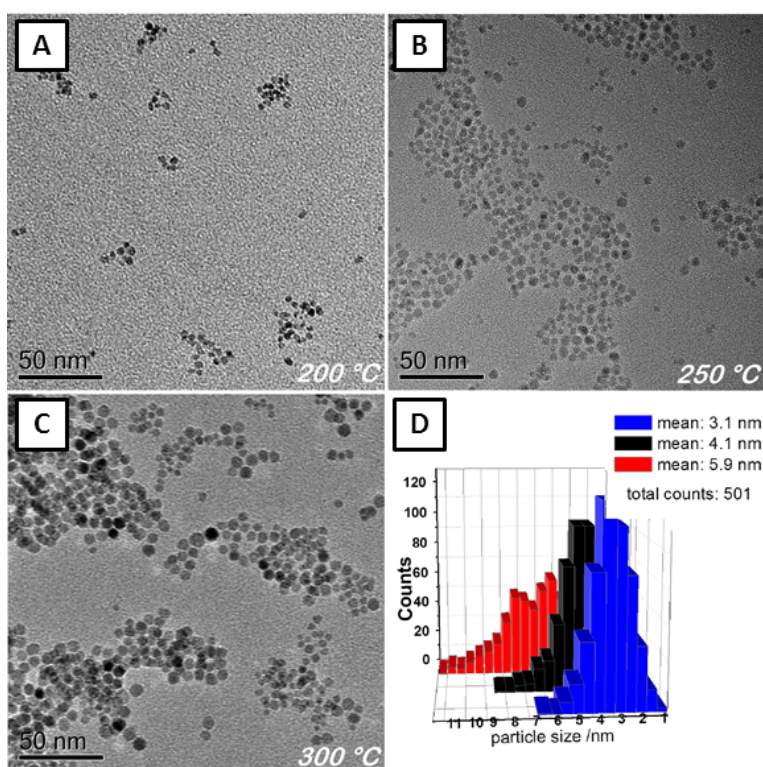


Abb. 6.12.: TEM-Aufnahmen von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln hergestellt bei  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (A),  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (B),  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (C) und Größenverteilung (D).

Abbildung 6.13 zeigt *Raman*-Spektren der 3, 4 und 6 nm großen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikel. Die Messung der Spektren wurde mit einem 532 nm Laser mit einer Leistung von 3.75 mW durchgeführt. Die schwarzen Linien geben die Positionen der Literaturbanden bei 304, 474, 627 und  $685 \text{ cm}^{-1}$  an.<sup>[172]</sup> Die Intensität der beobachteten Banden ist sehr schwach und nimmt mit steigender Partikelgröße leicht zu, ihre Position stimmt aber mit den Literaturwerten überein.



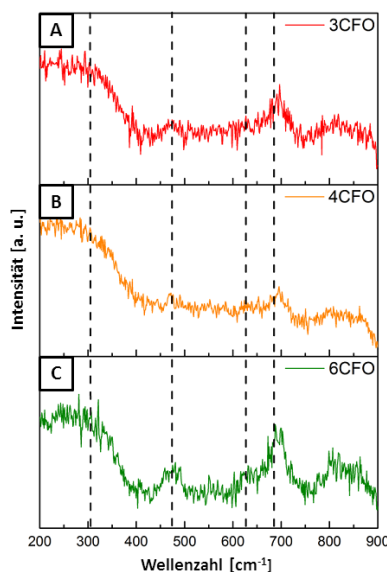


Abb. 6.13.: Raman-Spektren von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln hergestellt bei 200 °C (A), 250 °C (B), 300 °C (C).

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden wässrige Dispersionen der verschieden großen Partikel (durchschnittliche Partikelgröße: 3.1, 4.1, 5.9 nm) auf polierten Glasskohlenstoffelektroden aufgetragen und für 30 min an Luft getrocknet. Die Ergebnisse für die OER-Aktivitätsmessung in Abhängigkeit von der Partikelgröße sind in Abbildung 6.14 in Form von iR-korrigierten *linear sweep*-Voltammogrammen (LSV) dargestellt. Die LSV wurden mit einer Abtastrate von  $5 \text{ mV s}^{-1}$  aufgenommen, während die Elektrode mit  $1600 \text{ Umin}^{-1}$  rotierte, um die Ansammlung von Gasblasen an der Elektrode zu verhindern. Als Vergleichsmaterial wurde kommerzielles  $\text{IrO}_2$  verwendet, dass unter identischen Bedingungen auf die Elektrode aufgebracht wurde. Das Ergebnis der Vergleichsmessung ist auch in Abbildung 6.14 abgebildet.

Die LSV zeigen, dass die OER-Aktivität der unbeladenen Glasskohlenstoffelektrode vernachlässigbar gering ist, während die beladene Elektrode mit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  einen scharfen Anstieg des Anodenstroms bei einem angelegten Potential um 1.56 V zeigt. Für die elektrochemische Wasserspaltung mittels Solarstrom wird angenommen, dass eine Stromdichte von mindestens  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  notwendig ist. Daher wird das Potential, das notwendig ist, um diese Stromdichte zu erhalten, als Gütezahl verwendet, um die OER-Aktivität eines Materials anzugeben. Abbildung 6.14 zeigt deutlich, dass die elektrochemische Aktivität deutlich von der Partikelgröße abhängt, da kleinere Partikel (3.1 nm) einen früheren Anstieg der Stromdichte zeigen und die Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  bei einem niedrigeren Potential erreichen als größere Partikel (4.1 und 5.9 nm).

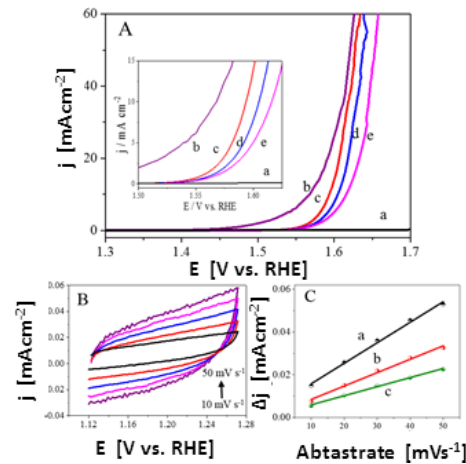


Abb. 6.14.: OER-Aktivität der 3, 4 und 6 nm großen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikel und  $\text{IrO}_2$  in 1M KOH-Lösung (A), CV-Kurven für 3.1 nm  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikel bei unterschiedlichen Abtastraten (B), Differenz der Ladestromdichte in Abhängigkeit von der Abtastrate (C).

Eine hohe elektrochemische Oberfläche (ECSA) ist eine Voraussetzung für eine hohe OER-Aktivität, daher wurde die elektrochemische Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  der verschieden großen Partikel mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie bestimmt (Abbildung 6.14B). Die Steigung des Ladestroms (Abbildung 6.14C) ist mit  $9.99 \times 10^{-4}$  für die 3.1 nm großen Partikel um das 1.52 bzw. 2.25-fache höher als für die 4.1 nm Partikel ( $6.27 \times 10^{-4}$ ) und 5.9 nm Partikel ( $4.25 \times 10^{-4}$ ). Der Anstieg der elektrochemisch aktiven Oberfläche für kleine Partikel liegt begründet in dem verbesserten Austausch von Anionen zwischen Elektrode und dem Elektrolyt, was die Anzahl der katalytisch aktiven Plätze und damit auch die katalytische Aktivität erhöht. Die Größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität ist für nanostrukturierte Edelmetallkatalysatoren gut untersucht<sup>[173]</sup>, während dieser Effekt für Übergangsmetallchalkogenide bislang nur am Beispiel von  $\text{MoS}_2$ <sup>[174]</sup> und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[175]</sup> diskutiert wurde, die eine erhöhte Aktivität kleinerer Partikel für die Wasserstoffentwicklung und die Wasseroxidation aufgrund der erhöhten Oberfläche zeigten. Die ermittelten elektrochemischen Parameter für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tab. 6.3.: Kinetische Parameter der untersuchten OER-Katalysatoren.

Probe	Partikelgröße [nm]	$E_{req}$ [ $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ]	$\eta$ [mV]	Tafel-Steigung [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$R_{CT}$ [ $\Omega$ ]
<b>I</b>	$3.1 \pm 0.9$	$1.595 \pm 0.01\text{V}$	$365 \pm 10$	74	175
<b>II</b>	$4.1 \pm 1.0$	$1.604 \pm 0.015\text{V}$	$374 \pm 15$	75	220
<b>III</b>	$5.9 \pm 1.8$	$1.615 \pm 0.015\text{V}$	$385 \pm 15$	55	235

### 6.2.2. Einfluss der Substitution auf die elektrochemische Aktivität

In einem zweiten Schritt wurde die chemische Zusammensetzung der Partikel variiert. Die Eigenschaften von Spinellen sind stark von ihrer Zusammensetzung abhängig. Insbesondere der Einfluss der Substituierung auf die magnetischen Eigenschaften wurde intensiv untersucht. Um den Einfluss der Substitution mit bivalenten Metallionen M<sup>2+</sup> (M = Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) auf die elektrochemischen Eigenschaften von nanostrukturierten CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikel zu untersuchen, wurden Partikel mit der Zusammensetzung Co<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) durch die thermische Zersetzung stöchiometrischer Mengen der entsprechenden Metallacetylacetonate in Oleylamin bei 250 °C hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der isolierten und gereinigten Partikel wurde mittels EDX bestimmt. Das gemessenen Co:M:Fe-Verhältnis ist für alle Proben nahe der idealen Zusammensetzung von 1:1:4 und deutet auf eine erfolgreiche Substitution hin. Die EDX-Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4.: Ergebnisse der EDX-Analyse und Größenbestimmung der substituierten Nanopartikel.

Probe	Zusammensetzung	Co (at-%)	M (at-%)	Fe (at-%)	XRD [nm]
<b>IV</b>	Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16.3	17.4	66.3	3.8
<b>V</b>	Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16.3	17.2	66.5	5.0
<b>VI</b>	Co <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17.4	17.0	65.6	3.4
<b>VII</b>	Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17.5	16.0	66.5	3.6
<b>VIII</b>	Co <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15.3	19.0	65.7	4.9
<b>VIII</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16.5	17.2	66.3	5.1
<b>X</b>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15.6	19.0	65.4	4.2

Die Röntgendiffraktogramme der substituierten Co<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinelle **IV-X** zeigen nur die erwarteten Reflexe der kubischen Spinellphase bei  $\Theta = 35^\circ, 45^\circ, 55^\circ$  und  $65^\circ$  (PDF 22-1086), die den Gitterflächen (220), (311), (400), (511) und (440) entsprechen, während andere Phasen nicht beobachtet werden konnten. Da die substituierten zweiwertigen Übergangsmetallionen ähnliche Ionenradien und Streufaktoren wie Kobalt aufweisen, sind keine Verschiebungen der Reflexlagen feststellbar. Die Reflexe sind aufgrund der nanokristallinen Natur der Partikel stark verbreitert, die Partikelgrößen wurden auf Basis der Reflexbreite bestimmt und in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Um die erfolgreiche Substitution mit bivalenten Metallionen zu überprüfen, wurden exemplarisch an den bei 250 °C hergestellten, 4 nm großen, nickelsubstituierten Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikel hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) durchgeführt. Abbildung 6.16A zeigt eine repräsentative Übersichtsaufnahme, die zeigt, dass die Substitution keinen Einfluss auf die Partikelgröße und -morphologie hat. Die Integration des zugehörigen SAED-Beugungsmusters (Abbildung 6.16C) zeigt ausschließlich die Anwe-

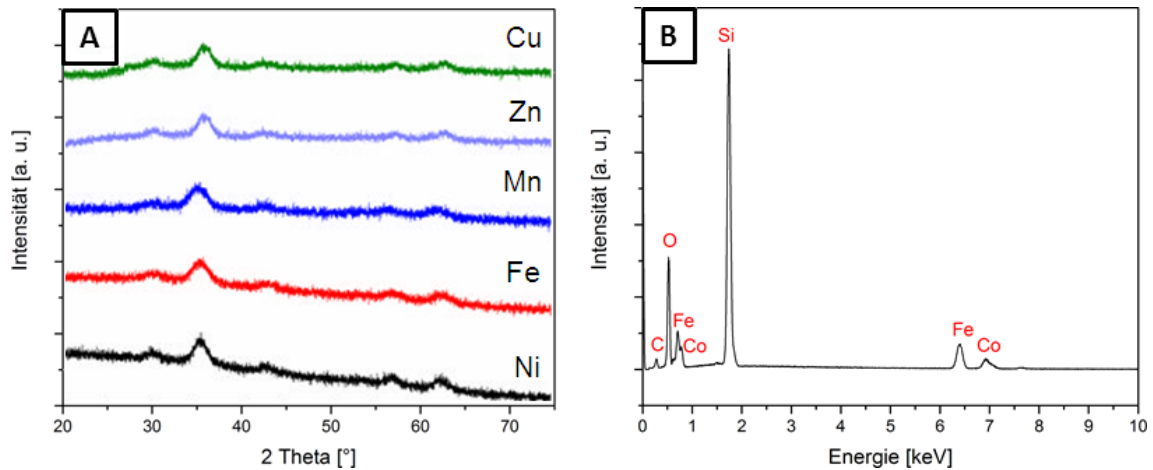


Abb. 6.15.: XRD von  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln hergestellt bei 250 °C (A), EDX-Spektrum von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (B).

senheit der Spinellphase. In Übereinstimmung mit den XRD-Messungen können keine weiteren Phasen beobachtet werden. Zusätzlich zeigt eine Auswertung von HRTEM-Aufnahmen einzelner Partikel einen Netzebenenabstand von 0.271 nm, entsprechend dem Netzebenenabstand im Spinellgitter. Aufnahmen im HAADF-STEM-Modus (*high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*) mit atomarer Auflösung zeigen die hohe Kristallinität der Partikel.

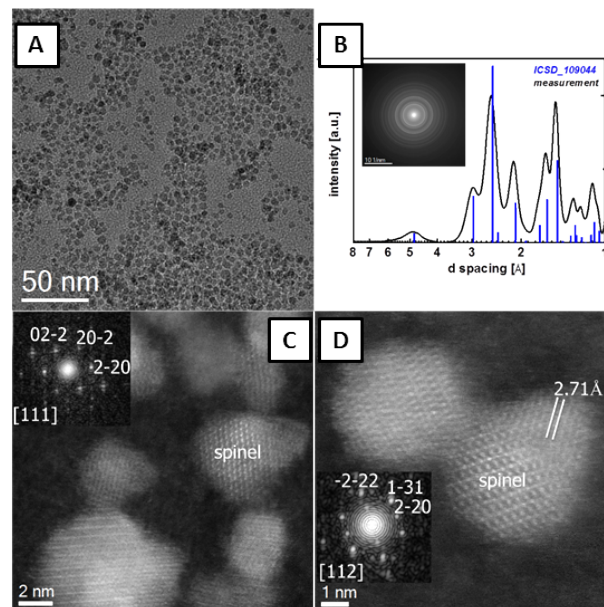


Abb. 6.16.: TEM-Aufnahme (A), Linienprofil des SAED-Beugungsmusters (B) und hochauflösende HAADF-STEM-Abbildungen der bei 250 °C hergestellten  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Partikel (C und D).

Um den Einfluss der Substitution auf den Bindungszustand und die Oxidationsstufe der Elemente innerhalb des Spinellgitters zu bestimmen, wurden ausgewählte Proben mittels XPS untersucht. Abbildung 6.17 zeigt die *core level*-XPS-Spektren für Co 2p, Fe 2p, Ni 2p und O 1s für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Das Co 2p-Spektrum für beide Materialien ist in Abbildung 6.17a abgebildet. Das Spektrum zeigt zwei Peaks entsprechend einer Bindungsenergie von 779.6 eV und 795.1 eV, die charakteristisch für Co 2p<sub>3/2</sub> und Co 2p<sub>1/2</sub> des  $\text{Co}^{2+}$ -Kations sind. Zusätzlich ist ein Satellit des Co 2p<sub>3/2</sub> bei 785.9 eV sichtbar. Im Fe 2p-Spektrum sind die für Eisen im Oxidationszustand +3 typischen Signale Fe 2p<sub>3/2</sub> und Fe 2p<sub>1/2</sub> bei 710.9 eV und 723.9 eV, sowie der schwach ausgeprägte Fe 2p<sub>3/2</sub>-Satellit bei 718.9 eV, sichtbar. Das Ni 2p-Spektrum zeigt die beiden für  $\text{Ni}^{2+}$  erwarteten Peaks bei 855.1 eV (Ni 2p<sub>3/2</sub>) und 872.3 eV (Ni 2p<sub>1/2</sub>) sowie deren Satellitpeaks. Eine schwach ausgeprägte Asymmetrie der Peaks zeigt die Anwesenheit geringer Mengen eines Hydroxids auf der Oberfläche. Das O 1s-Spektrum zeigt zwei sich teilweise überlagernde Signale bei 529.6 eV, der dem Sauerstoff im Spinellgitter zugeordnet werden kann, sowie bei 531.2 eV, dessen Ursprung nicht vollständig geklärt werden konnte, wahrscheinlich aber Oberflächendefekten und chemisorbierten Sauerstoffspezies wie Ethanol oder Wasser zugeordnet werden kann.

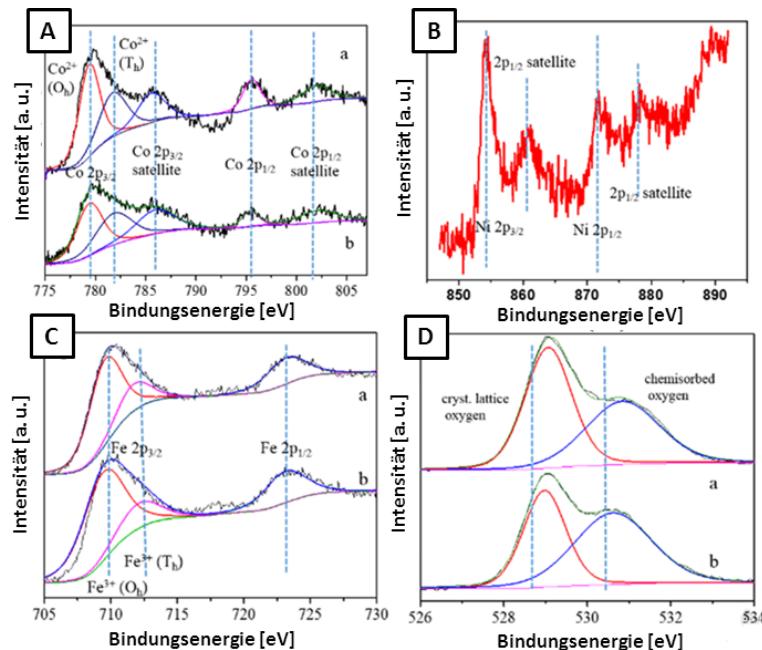


Abb. 6.17.: Hochauflösende XPS-Spektren der Elemente Co (A), Ni (B), Fe (C) und O (D).

Abbildung 6.18A zeigt ein typisches FTIR-Spektrum von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikel, die in Oleylamin synthetisiert wurden (schwarz), sowie ein FTIR-Spektrum von Oleylamin. Beide Spektren zeigen die charakteristischen Banden ( $\text{CH}_2$ -,  $\text{C}=\text{C}$ -,  $\text{CH}$ - und  $\text{NH}_2$ -

Gruppen) von Oleylamin. Die  $\text{NH}_2$ -Banden der Partikel sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Koordination des Oleylamins an die Partikeloberfläche hinweist. Eine vollständige und gleichmäßige Beladung der Partikel mit dem *capping agent* zeigt sich auch in den TEM-Aufnahmen in Form einer äquidistanten Anordnung einzelner, isolierter Partikel. Die Banden bei niedrigen Wellenzahlen bei  $580$  und  $390\text{ cm}^{-1}$  konnten den Schwingungsfrequenzen des  $\text{MO}_6$ -Oktaeders und des  $\text{MO}_4$ -Tetraeders, den Bausteinen der Spinellstruktur, zugeordnet werden. Um die Beladung mit Oleylamin auf der Partikeloberfläche zu quantifizieren, wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Die TGA-Kurve zeigt einen ersten, geringen Massenverlust im Bereich zwischen  $100$  und  $200\text{ °C}$  und einen zweiten, wesentlich stärker ausgeprägten Massenverlust im Bereich  $200$  bis  $400\text{ °C}$ , die dem Verlust von freiem und gebundenem Oleylamin zugeordnet werden können. Der Gesamtmassenverlust beträgt  $30\%$ . Diese hohe Belegung mit dem *capping agent* ist typisch für in Oleylamin hergestellte Partikel.<sup>[176]</sup>

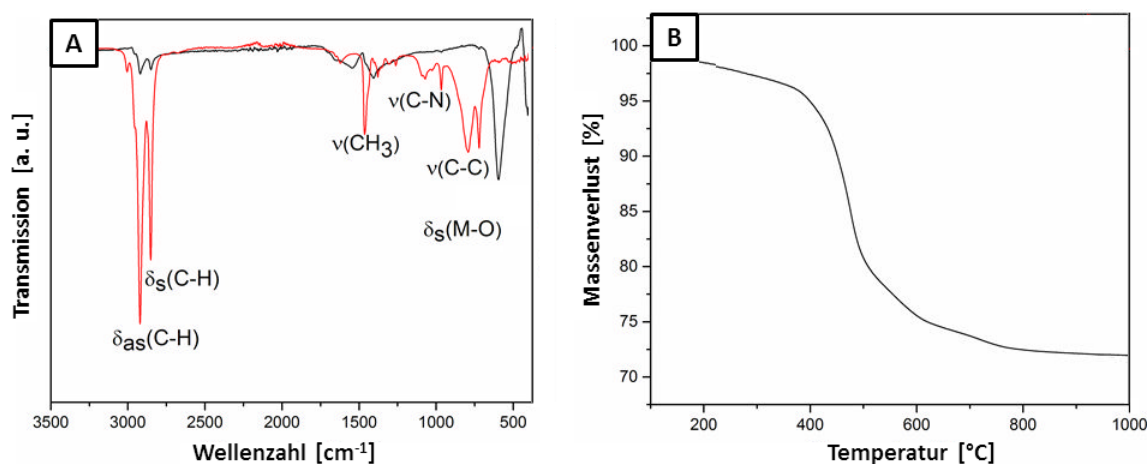


Abb. 6.18.: IR-Spektrum von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln (schwarz) und Oleylamin (rot) (A) und Verlauf der TGA-Kurve von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln (B).

Die OER-Aktivität verschieden substituierter  $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Partikel ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), sowie der unsubstituierte Spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  als Vergleichsmaterialien wurde in einer wässrigen  $1\text{ M KOH}$ -Lösung in einem Dreielektrodenaufbau gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.19 dargestellt. Diesen Abbildungen kann entnommen werden, dass  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  eine deutlich höhere Aktivität ausweist als  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , was den grundsätzlichen Einfluss der Substitution auf die OER-Aktivität unterstreicht. Durch die Substitution der Hälfte des Kobaltgehaltes im System  $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) kann eine weitere Aktivitätssteigerung beobachtet werden, wohingegen die Substitution mit  $\text{M} = \text{Cu}$  eine Abnahme der OER-Aktivität zur Folge hat.

Die höchste Aktivität mit einem Überpotential von 341 mV bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigte  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , während  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (352 mV),  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (354 mV),  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (358 mV),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (365 mV) und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (432 mV) jeweils höhere Überspannungen aufwiesen. Die Elektrodenkinetiken dieser Proben wurden mit Hilfe einer Tafel-Analyse untersucht. Für die substituierten Spinelle wurde jeweils eine flachere Tafel-Steigung als für das unsubstituierte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  gefunden, was auf eine begünstigte Kinetik hindeutet. Für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  wurde mit  $75 \text{ mVdec}^{-1}$  eine stärkere Tafel-Steigung gefunden, verglichen mit  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $51 \text{ mVdec}^{-1}$ ),  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $60 \text{ mVdec}^{-1}$ ),  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $63 \text{ mVdec}^{-1}$ ) und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $63 \text{ mVdec}^{-1}$ ).

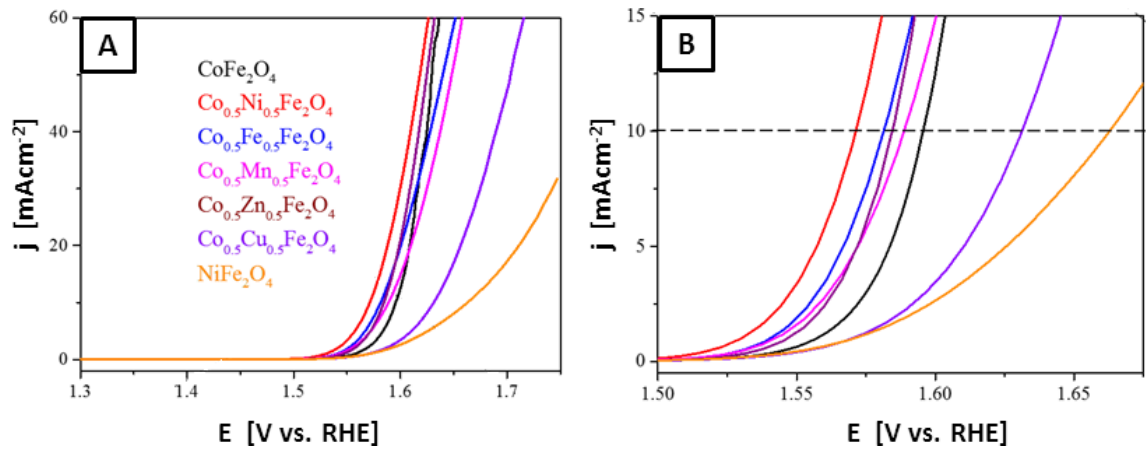


Abb. 6.19.: LSV-Kurven verschieden substituerter  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikel aufgenommen in 1 M KOH-Lösung (A), Vergrößerung (B).

Um die günstigeren Elektrodenkinetiken der OER auf den substituierten, kobaltbasierten Partikeln näher zu untersuchen, wurden diese mittels elektrischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. EI-Spektren wurden für alle Proben bei einer Überspannung von 350 mV aufgenommen. Der Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$  wurde auf Basis der *Nyquist*-Plots unter der Annahme eines vereinfachten *Randles*-Ersatzschaltkreises bestimmt. Für alle substituierten Spinelle  $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  wurde ein im Vergleich zu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (175  $\Omega$ ) kleinerer Wert für  $R_{CT}$  gefunden. Der niedrigste Wert wurde für  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (85  $\Omega$ ) gefunden, während moderate Werte für  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (135  $\Omega$ ),  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (145  $\Omega$ ) und  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (150  $\Omega$ ) gemessen wurden. Die EI-Spektren zeigen, dass die Substitution mit bivalenten späten Übergangsmetallen zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der resultierenden Materialien führt. Das hat einen verbesserten Kontakt zur Elektrode, eine höherer Kontaktfläche zum Elektrolyten, kürzere Diffusionswege der Ionen und eine schnellere Adsorption der Wassermoleküle, sowie die Beschleunigung des Ladungstransportes, zur Folge.

Die kinetische Parameter der untersuchten substituierten OER-Katalysatoren sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.



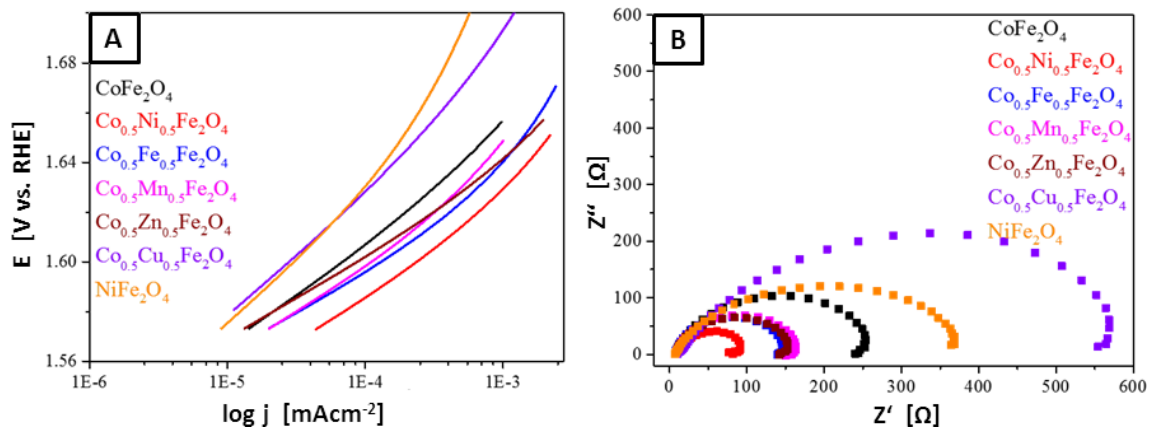


Abb. 6.20.: Tafel-Auftragung (A) und EI-Spektren (B) der substituierten Spinelle aufgenommen bei einer Überspannung von 350 mV.

Tab. 6.5.: Kinetische Parameter der untersuchten OER-Katalysatoren.

Probe	Partikelgröße [nm]	$E_{req}$ [10 mAcm <sup>-2</sup> ]	$\eta$ [mV]	Tafel slope [mVdec <sup>-1</sup> ]	$R_{CT}$ [Ω]
<b>IV</b>	3.1 ± 0.9	1.595 ± 0.01V	365 ± 10	74	175
<b>V</b>	4.1 ± 1.0	1.604 ± 0.015V	374 ± 15	75	220
<b>VI</b>	5.9 ± 1.8	1.615 ± 0.015V	385 ± 15	55	235
<b>VII</b>	3.1 ± 0.9	1.595 ± 0.01V	365 ± 10	74	175
<b>VIII</b>	4.1 ± 1.0	1.604 ± 0.015V	374 ± 15	75	220
<b>VIII</b>	5.9 ± 1.8	1.615 ± 0.015V	385 ± 15	55	235
<b>X</b>	5.9 ± 1.8	1.615 ± 0.015V	385 ± 15	55	235

Zusätzlich begünstigt der niedrige  $R_{CT}$  für Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die elektrochemische Oxidation von Co<sup>2+</sup> zu Co<sup>3+</sup>, diese findet schon bei niedrigeren Oxidationspotentialen, verglichen mit Spinellen anderer Zusammensetzung, statt (Abbildung 6.21). Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Substitution der Hälfte der Kobaltatome im CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gitter durch bivalente, späte Übergangsmetallionen großen Einfluss auf der elektrochemischen Eigenschaften der resultierenden Co<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinelle hat und diese, mit Ausnahme der kupfersubstituierten Spezies, höhere Aktivitäten für die OER zeigen, als der unsubstituierte Spinell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



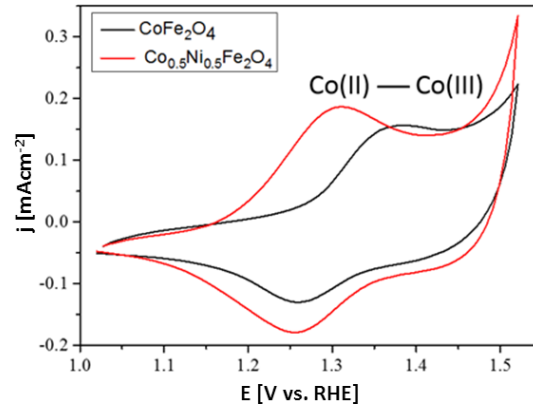


Abb. 6.21.: CV-Kurven für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (schwarz) und  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (rot).

Besonders ausgeprägt fällt die Aktivitätssteigerung für den nickelsubstituierten Katalysator  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  aus. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden die Spinelle  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1.00, 0.75, 0.50, 0.25$  und  $0$ ) mit unterschiedlichen Co:Ni-Verhältnissen hergestellt.

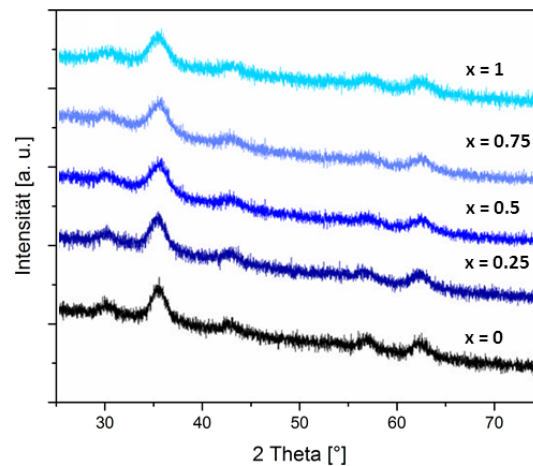


Abb. 6.22.: Röntgendiffraktogramme für  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel ( $x = 1.00, 0.75, 0.50, 0.25$  und  $0$ ).

Auch für diese Materialien zeigen die Röntgendiffraktogramme ausschließlich die Anwesenheit der Spinellphase ohne Verunreinigungen an. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt und für alle Proben ein Co:Ni-Verhältnis nahe der idealen Zusammensetzung gefunden. Die OER-Aktivitätsmessung zeigt für alle substituierten Spinelle eine Aktivitätssteigerung im Vergleich zu den unsubstituierten Spinellen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , die höchste Aktivität weist dabei der Katalysator mit dem Co:Ni-Verhältnis von 1:1 auf. Zusätzlich wurde eine Aktivitätsmessung mit einer Mischung aus  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , entsprechend einem Co:Ni-Verhältnis von 1:1, durchgeführt. Die Aktivität dieser Mischung ist wesentlich schlechter als die Aktivität

des  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Spinells und bestätigt, dass für die Aktivitätssteigerung synergistische Effekte durch die gemeinsame Anwesenheit von Co und Ni infolge der Substitution auf atomarer Ebene des Spinellgitters für die OER-Aktivitätssteigerung verantwortlich sind und unterstreicht die Bedeutung des Substitutionskonzept als geeignetes Mittel für die Feineinstellung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Spinellen.

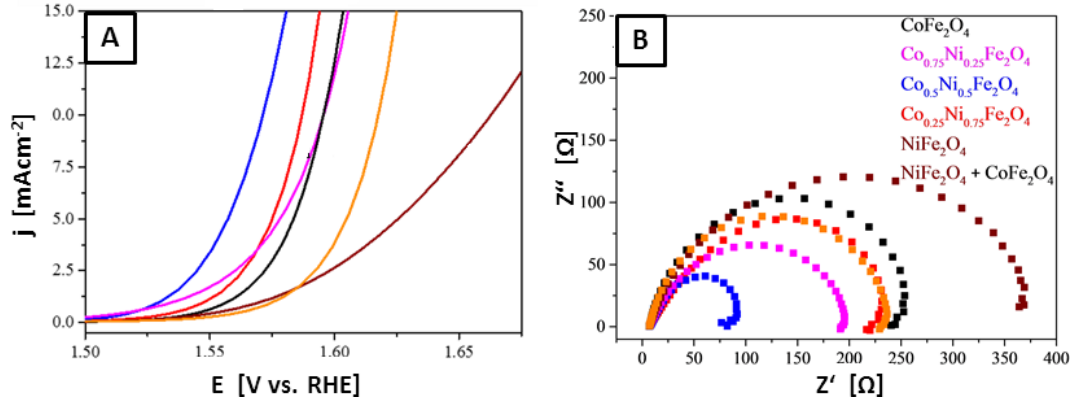


Abb. 6.23.: LSV-Kurven (A) und EI-Spektren (B) für  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel ( $x = 1.00, 0.75, 0.50, 0.25$  und  $0$ ) in 1 M KOH-Lösung

Ein guter Elektrokatalysator muss aber nicht nur eine hohe Aktivität zeigen, sondern diese auch über einen langen Zeitraum aufrechterhalten können, also eine hohe Stabilität aufweisen. Um die Stabilität sowie den Einfluss der Substitution auf diese unter den Bedingungen der OER zu überprüfen, wurden für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Zyklovoltagramme im Potentialbereich zwischen 1.1 und 1.6 V mit jeweils 1000 Zyklen aufgenommen. Abbildung 6.24 zeigt die  $iR$ -korrigierten LSV für  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  vor (schwarz) und nach (rot) der Aufnahme der Zyklovoltagramme. Beide LSV verlaufen nahezu deckungsgleich, es ist durch eine minimale Abnahme der katalytischen Aktivität feststellbar. Verglichen mit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zeigt der Ni-substituierte Spinell eine verbesserte Stabilität.

Die chemischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Spinellen reagieren empfindlich auf die Substitution von Kationen innerhalb des Spinellgitters. Unter anderem wird der Inversionsgrad in Abhängigkeit der Art und Ausprägung der Substitution beeinflusst. Der Inversionsgrad wurde kürzlich als einer der Schlüsselfaktoren der Elektrokatalyse an kobaltbasierten Spinellen identifiziert.<sup>[177]</sup> Die Mössbauerspektroskopie stellt eine Möglichkeit dar, den Inversionsgrad in eisenbasierten Spinellen zu bestimmen. Um den Einfluss der Nickelsubstitution auf den Inversionsgrad von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zu bestimmen, wurden Mössbauerspektren für die Spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  bei 4.3 K und einem angelegten Magnetfeld von 5 T parallel zur Ausbreitungsrichtung der Gammastrahlung durchgeführt. Die Spektren zeigen zwei mag-

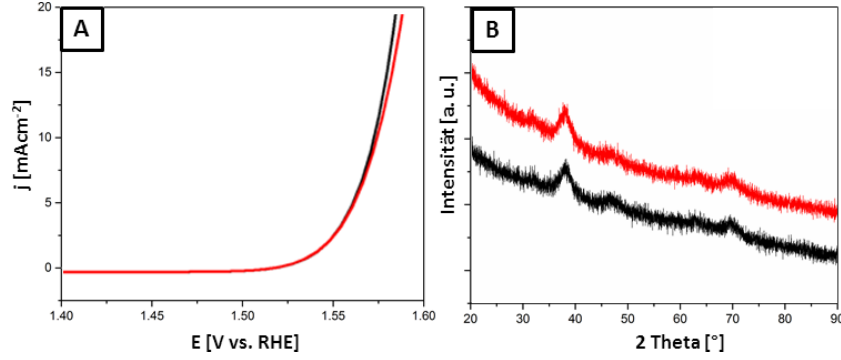


Abb. 6.24.: LSV-Kurve für  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  vor (schwarz) und nach (rot) 1000 Zyklen (A), XRD des Katalysators vor (schwarz) und nach (rot) 1000 Zyklen.

netisch geordnete Sextetts, die den durch Fe-Ionen besetzten A- und B-Positionen des Spinellgitters zugeordnet werden können. Grundsätzlich unterscheiden sich die drei gemessenen Spektren kaum, es konnten zudem keine Hinweise für die Anwesenheit einer eisenhaltigen Nebenphase gefunden werden.

Die Bestimmung der Spektralfläche der beiden Subspektren  $A_A$  und  $A_B$  ermöglicht die Berechnung des Inversionsgrads, dieser ergibt sich aus der Gleichung  $R_{AB} = A_A/A_B$ .  $R_{AB}$  nimmt infolge der Nickelsubstitution ab und beträgt für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  0.72, für  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  0.78 und für  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  0.84.

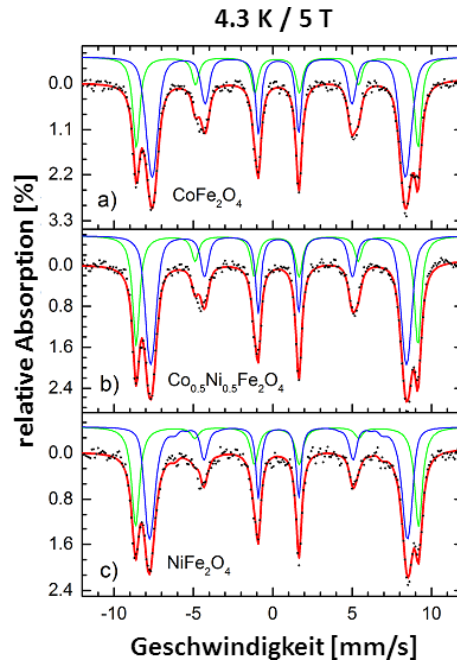


Abb. 6.25.: Mössbauerspektren aufgenommen bei 4.3 K.

### 6.2.3. Substitution mit dreiwertigen Kationen

In Kapitel 6.1 konnte gezeigt werden, dass die teilweise Substitution von Kobalt durch bivalente späte Übergangmetalle unter Bildung der multimetallischen Spinelle  $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) erheblichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften dieser Materialien hat und in den meisten Fällen zu einer Steigerung der OER-Aktivität führt.

Das Spinellgitter ist nicht nur robust gegenüber der Substitution mit bivalenten Metallionen, sondern lässt auch die Substitution des Eisens durch trivalente Ionen zu. Materialien vom Typ  $\text{M}^1\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x^2\text{O}_4$  ( $\text{M}^1 = \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{M}^2 = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}$ ) wurden in der Vergangenheit intensiv hinsichtlich ihrer magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Für  $\text{M}^2 = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  sind die resultierenden Spinelle zudem als Pigmente von Bedeutung. Bei  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  handelt es sich um das bekannte blaue Pigment *Thenards Blau*. Dagegen gibt es nur wenige Untersuchungen über die elektrochemischen Eigenschaften dieser Systeme. *Singh et al.* untersuchte die Eignung chromsubstituierter Spinelle  $\text{CoFe}_2\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,<sup>[178][179]</sup>  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,<sup>[180]</sup>  $\text{MnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ <sup>[181]</sup> sowie den vanadiumsubstituierten Spinell  $\text{NiFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ <sup>[182]</sup> als Katalysatoren der Sauerstoffentwicklungsreaktion in alkalischen Medien. Dafür wurden die entsprechenden Metallhydroxide in einer Kofällungsreaktion synthetisiert und anschließend kalziniert, um die Spinelle zu erhalten. Die Messung der OER-Aktivität zeigte eine deutliche Aktivitätssteigerung mit steigendem Substitutionsgrad. Dabei ist dieser Effekt deutlich ausgeprägter, als die Aktivitätssteigerung, die durch Substitution mit bivalenten Metallionen erreicht werden kann.

Im Gegensatz dazu spielen mit Gruppe-13-Elementen substituierte Ferrospinelle in der elektrokatalytischen Wasserspaltung kaum eine Rolle. *Chen et al.* untersuchten Oxide unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung im Ni-Fe-Al-System und konnten zeigen, dass der inverse Spinell  $\text{NiFeAlO}_4$  eine wesentlich höhere Aktivität in der alkalischen Sauerstoffentwicklung aufweist, als  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , obwohl  $\text{Al}^{3+}$  redoxinaktiv ist und zudem den für den Ladungstransport in Ferrospinellen wichtigen  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Hoppingmechanismus stört.<sup>[183]</sup> *Xu et al.* konnten zeigen, dass mesoporöses  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  mit einem niedrigen Kristallisationsgrad ein geeignetes Material für den Bau von Photoanoden basierend auf  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  für die photoelektrokatalytische Wasserspaltung ist.<sup>[184]</sup>

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob sich das entwickelte Syntheseprotokoll für die Synthese multimetallischer Ferrospinelle durch die Thermolyse von Metallacetylacetonaten in Oleylamin auch auf die Substitution mit den trivalenten Metallen Al, Ga, In und V übertragen lässt. Dazu wurde zunächst die thermische Zersetzung von  $\text{M}(\text{acac})_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) in Gegenwart von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Co}(\text{acac})_2$  in Oleylamin un-

tersucht. Nach 1 h konnten die Reaktionsprodukte aus der erkalteten Reaktionsmasse durch Zentrifugation isoliert werden. Die EDX-Analyse der chemischen Zusammensetzung der gewaschenen Partikel zeigt, dass die Elemente Co, Fe und M der gewünschten Stöchiometrie  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  entsprechen.

Tab. 6.6.: Ergebnisse der EDX-Analyse der substituierten  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ -Spinelle (M = Al, Ga, In).

Probe	Zusammensetzung	Co (at-%)	M (at-%)	Fe (at-%)
<b>I</b>	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	33.2	–	65.8
<b>II</b>	$\text{CoFe}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$	33.5	8.1	58.4
<b>III</b>	$\text{CoFe}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$	33.5	15.3	51.2
<b>IV</b>	$\text{CoAl}_{2.0}\text{O}_4$	35.7	64.3	–
<b>V</b>	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	33.2	–	65.8
<b>VI</b>	$\text{CoFe}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_4$	32.2	8.2	59.6
<b>VII</b>	$\text{CoFe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$	33.8	12.9	53.3
<b>VIII</b>	$\text{CoGa}_{2.0}\text{O}_4$	34.7	65.3	–
<b>VIII</b>	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	33.2	–	65.8
<b>X</b>	$\text{CoFe}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_4$	32.8	8.0	56.2
<b>XI</b>	$\text{CoFe}_{1.0}\text{In}_{1.0}\text{O}_4$	32.2	33.5	43.3
<b>XII</b>	$\text{CoIn}_{2.0}\text{O}_4$	32.1	67.9	–

Auffällig ist, dass die Proben **I-IV** eine schwarze anstelle der erwarteten blauen Färbung aufweisen. Zudem zeigen sie auch bei einem hohen Aluminiumgehalt keinen Verlust des ferrimagnetischen Verhaltens. Die galliumreichen Proben **VII-VIII** sind dagegen wie das Volumenmaterial grün gefärbt. Eine Dispersion dieser Partikel in Chloroform ist ebenfalls grün und über Monate stabil. Mit zunehmenden Galliumgehalt nimmt das ferrimagnetische Verhalten deutlich ab,  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  reagiert nicht mehr auf ein äußeres Magnetfeld. Die indiumhaltigen Proben **VIII-XII** sind wie das Volumenmaterial schwarz gefärbt, jedoch weisen auch diese durchgehend ein ausgeprägtes ferrimagnetisches Verhalten auf.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben **I-IV** zeigen die erwarteten Reflexe der Spinellstruktur. Da das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion wesentlich kleiner (57 pm) als das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion (67 pm) ist, wird im Fall der erfolgreichen Substitution eine Verkleinerung der Elementarzelle und damit einer Verschiebung der Reflexpositionen hin zu größeren  $2\Theta$ -Werten erwartet. Diese Verschiebung kann nicht beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden muss, dass  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  zusammen mit einem amorphen Aluminiumoxid gebildet wurde. Das erklärt auch das magnetische Verhalten der Partikel. Das  $\text{Ga}^{3+}$ -Ion (62 pm) ist nur unwesentlich kleiner als das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion, dennoch kann eine leichte Verschiebung der Reflexpositionen mit steigendem Galliumgehalt beobachtet werden. Eine

Berechnung des Gitterparameter  $a$  zeigt, dass dieser nicht linear mit steigendem Galliumgehalt annimmt. Dieses Verhalten könnte darauf hindeuten, dass sowohl A- als auch B-Positionen von  $\text{Ga}^{3+}$  besetzt werden. Mit steigendem Galliumgehalt nimmt zudem die Kristallitgröße deutlich von 5.5 nm ( $\text{CoFe}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_4$ ) auf 3.0 nm ( $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ ) ab.

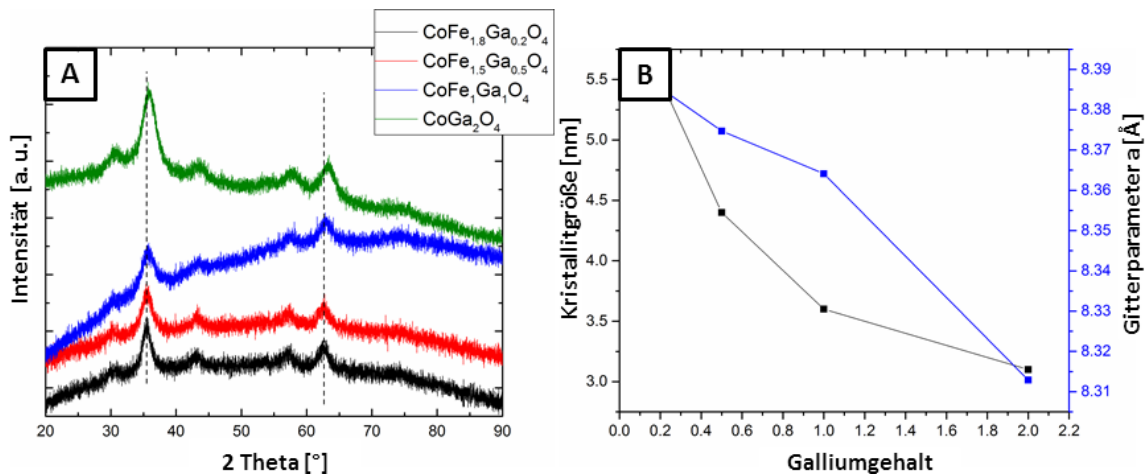


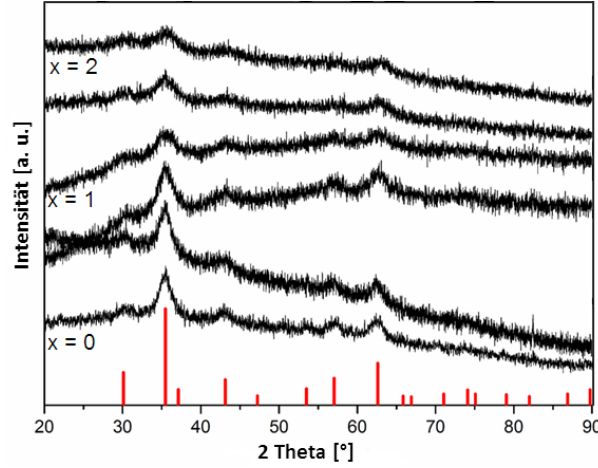
Abb. 6.26.: Röntgendiffraktogramme der substituierten  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ -Spinelle (A), Abhängigkeit der Gitterparameter und der Kristallitgröße von  $x$  (B).

Im Fall der indiumhaltigen Proben **VIII-X** zeigt sich in den Röntgendiffraktogrammen eine Verschiebung der Reflexpositionen zu kleineren Winkeln, da das  $\text{In}^{3+}$ -Ion wesentlich größer (92 pm) als das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion ist und die erfolgreiche Substitution einer Vergrößerung der Elementarzelle zur Folge hat. Diese Verschiebung kann jedoch nur für niedrige Substitutionsgrade beobachtet werden. Für höhere Substitutionsgrade kann keine Verschiebung der Reflexpositionen beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Substitution mit Indium nur in einem beschränkten Maß möglich ist. Da die Substitution von Eisen durch Gruppe-13-Elemente im  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Gitter im Rahmen einer Niedertemperatursynthese nur beschränkt möglich ist, wurde die mögliche Substitution von Eisen durch Vanadium untersucht. Dazu wurde der Precursor  $\text{V}(\text{acac})_3$  in Gegenwart von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Co}(\text{acac})_2$  in Oleylamin bei 250 °C thermisch zersetzt. Nach 1 h konnten die Reaktionsprodukte aus der erkalteten Reaktionsmasse durch Zentrifugation isoliert werden. Die EDX-Analyse der chemischen Zusammensetzung der gewaschenen Partikel zeigt, dass die Elemente Co, Fe und V der gewünschten Stöchiometrie  $\text{CoFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  entsprechen.

Die Röntgendiffraktogramme der substituierten  $\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Spinelle **I-IV** zeigen nur die erwarteten Reflexe der kubischen Spinellphase bei  $\Theta = 35^\circ, 45^\circ, 55^\circ$  und  $65^\circ$  (PDF 22-1086), die den Gitterflächen (220), (311), (400), (511) und (440) entsprechen; andere Phasen konnten nicht beobachtet werden. Da die Ionenradien von  $\text{Fe}^{3+}$

Tab. 6.7.: Ergebnisse der EDX-Analyse der substituierten Spinelle  $\text{CoFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ .

Probe	Zusammensetzung	Co (at-%)	V (at-%)	Fe (at-%)	Partikelgröße [nm]
<b>I</b>	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	33.8	—	65.8	5.0
<b>II</b>	$\text{CoFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$	32.5	16.1	51.4	4.5
<b>III</b>	$\text{CoFe}_{1.0}\text{V}_{1.0}\text{O}_4$	32.1	33.5	34.4	3.6
<b>IV</b>	$\text{CoV}_2\text{O}_4$	36.6	—	33.4	2.8


Abb. 6.27.: Röntgendiffraktogramme der substituierten Spinelle  $\text{CoFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ .

(67 pm) von  $\text{V}^{3+}$  (65 pm) nahezu identisch sind, können keine Verschiebungen der Reflexlagen festgestellt werden. Die Reflexe sind aufgrund der nanokristallinen Natur der Partikel stark verbreitert, dieser Effekt wird mit zunehmendem Vanadiumgehalt zusätzlich verstärkt. Die Partikelgrößen wurden auf Basis der Reflexbreite bestimmt und in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Da Vanadium in zahlreichen Oxidationsstufen vorkommen kann, wurden XPS-Messungen für den Katalysator  $\text{CoFeVO}_4$  durchgeführt, um die Oxidationsstufe des Vanadiums zu bestimmen. Das entfaltete *core-level*-Spektrum des Vanadiums ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die beiden dominanten Signale bei einer Bindungsenergie von 515.2 eV und 522.9 eV können  $\text{V}^{3+} 2p_{3/2}$  und  $\text{V}^{3+} 2p_{1/2}$  zugeordnet werden. Zudem können zwei weitere Signale bei 515.8 eV und 516.7 eV beobachtet werden, die  $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$  und  $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$  entsprechen. Die gemessenen Bindungsenergien stimmen gut mit den Literaturwerten für  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  überein.<sup>[185]</sup> Die XPS-Messungen zeigen, dass der größte Anteil des vorhandenen Vanadiums als  $\text{V}^{3+}$  innerhalb des Spinellgitters vorliegt, während ein kleiner Teil des Vanadiums durch Oberflächenoxidation in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt.

Die OER-Aktivität der verschiedenen vanadiumsubstituierten  $\text{CoFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Partikel wurde in einer wässrigen 1 M KOH-Lösung in einem Dreielektrodenaufbau gemessen. Die

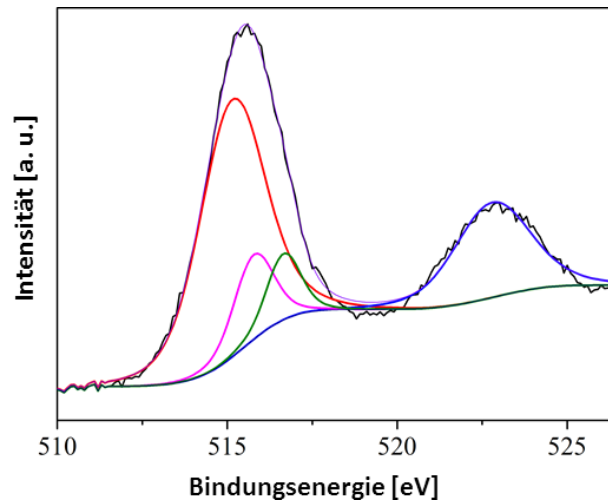
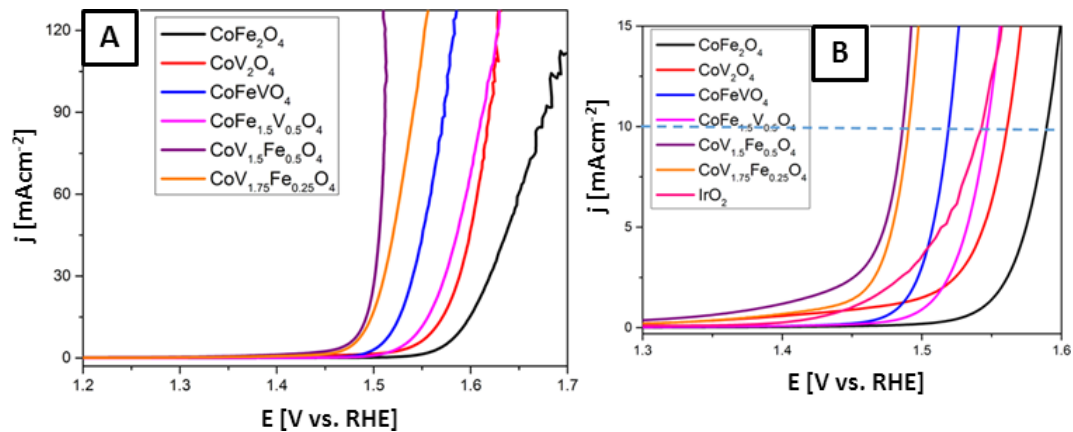


Abb. 6.28.: XPS-core-level-Spektrum für Vanadium.

Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Diese Abbildung zeigt, dass die Vanadiumsubstitution die OER-Aktivität deutlich verbessert. Sämtliche vanadiumhaltige Katalysatoren weisen ein niedrigeres Überpotential auf als das Ausgangsmaterial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Auffällig ist, dass alle Katalysatoren, die sowohl Vanadium als auch Eisen enthalten, eine höhere Aktivität aufweisen, als die unsubstituierten Eisen- bzw. Vanadiumspinnelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoV}_2\text{O}_4$ . Dieses Phänomen wurde bereits für die multimetallischen Spinelle  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  beobachtet.


Abb. 6.29.: OER-Aktivität der substituierten Spinelle  $\text{CoFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  (A) und Vergrößerung (B).



### 6.2.4. Sulfidierung von Spinellnanopartikeln

In Kapitel 6.2.2 konnte gezeigt werden, dass eisenbasierte, sub-10 nm Spinellnanopartikel durch die Thermolyse von Metallacetylacetonaten in Oleylamin einfach zugänglich sind und ihre chemische Zusammensetzung innerhalb einer großen Bandbreite sowohl auf der A- als auch auf der B-Position variiert werden kann. Während die Kationensubstitution leicht realisierbar ist, existiert keine Strategie zur lösungsbasierten Synthese anionensubstituierter Spinelle. Zudem sind nur wenige Berichte über die Synthese nanostrukturierter Thiospinelle bekannt.<sup>[186] [187] [188] [189]</sup>

Die Substitution des elektronegativen Sauerstoffs durch den weniger elektronegativen Schwefel hat großen Einfluss auf die elektronischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Materialien. Aus dieser Motivation wurde das Reaktionsverhalten von *in-situ* erzeugten  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln gegenüber Schwefel in Oleylamine untersucht. Sulfidierungsreaktionen sind in der Materialwissenschaft von großer Bedeutung, da die Reaktion mit Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bei vielen Materialien, vor allem bei hohen Temperaturen, zu Korrosionserscheinungen führt. Auch die Sulfidierung von Nanopartikeln gewinnt an Bedeutung, da durch die Bildung eines Sulfids die katalytischen und toxischen Eigenschaften der Partikel beeinflusst werden. Letzteres spielt eine besonders große Rolle, wenn Nanopartikel in die Umwelt freigesetzt werden. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass die Sulfidierung von Silbernanopartikel deren Toxizität deutlich verringert, da die Freisetzung von  $\text{Ag}^+$ -Ionen gehemmt wird.<sup>[190]</sup> Werden Pd-Nanopartikel bei 200 °C in Oleylamin Alkanthiolen ausgesetzt, so kommt es innerhalb von wenigen Minuten zur Sulfidierung dieser Partikel, die dabei ihre katalytische Aktivität verlieren.<sup>[191]</sup>

Die Sulfidierung ist nicht nur ausgehend von metallischen Partikeln möglich, es können auch Metalloxide in die entsprechenden Sulfide umgewandelt werden. *Chen et al.* demonstrierten die Sulfidierung von CoO-, FeO- und MnO-Nanopartikel in  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  und  $\alpha\text{-MnS}$ ,<sup>[192]</sup> während *Ma et al.* CuO-Partikel in der wässrigen Phase mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in verschiedene Kupfersulfide überführten.<sup>[193]</sup> *Beal et al.* untersuchten die Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  in Oleylamin in Gegenwart von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen. Dabei beobachteten sie die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  bei 200 °C und die Bildung von  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  bei 310 °C.<sup>[194]</sup> Wird die Synthese modifiziert und die Thermolyse in Hexadecylamin bei 300 °C durchgeführt und die Sulfidierung durch die *hot-injection* einer Lösung von Schwefel in Oleylamin und anschließender Quenchung der Reaktion durchgeführt, können monodisperse 6.5 nm große  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Partikel erhalten werden.<sup>[195]</sup>

In Anlehnung an diese Synthese wird die Sulfidierung von  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -Partikel durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Bildung unsubstituierter  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel durch die thermischen Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in Oleylamin bei 200, 250 und 300 °C unter-

sucht. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde das Reaktionsprodukt aus der erkalteten Reaktionsmischung isoliert, gereinigt und charakterisiert. Eine EDX-Analyse zeigt nur die Anwesenheit der Elemente Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff, da die Partikel mit Oleylamin belegt sind. Die Röntgendiffraktogramme zeigen für alle drei Produkte die für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erwarteten Reflexe der Spinellstruktur. Während die bei 250 und 300 °C hergestellten Partikel die für Magnetit typische schwarze Farben aufweisen, sind die bei 200 °C hergestellten Partikel rotbraun gefärbt, was auf die Anwesenheit von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hindeutet. Beide Eisenoxide kristallisieren in der Spinellstruktur und sind aufgrund der kleinen Partikelgröße kristallographisch kaum zu unterscheiden. Die sehr breiten Reflexe deuten auf eine sehr kleine Kristallitgröße hin, die mit steigender Temperatur zunehmend größer wird. Die Kristallitgrößen wurden auf Basis der Röntgendiffraktogramme mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung ermittelt: 2.5 nm (200 °C), 5 nm (250 °C) und 7 nm (300 °C). Die Werte sind vergleichbar mit Partikelgrößen substituierter Spinelle (Kapitel 6.1), die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden.

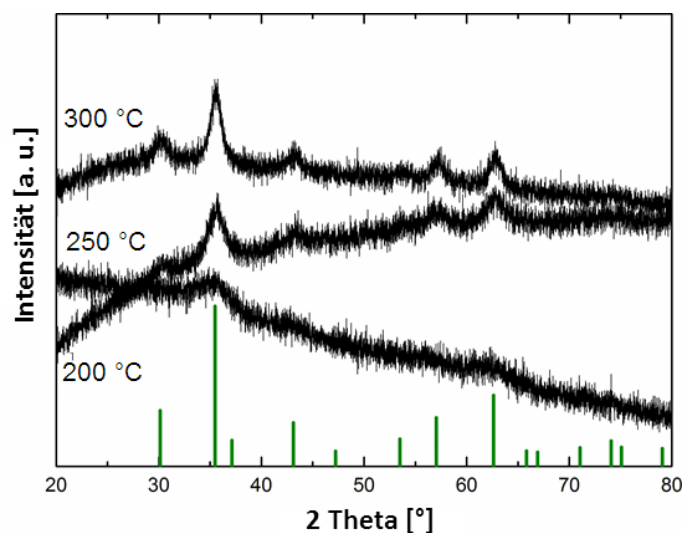


Abb. 6.30.: Röntgendiffraktogramme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel hergestellt bei 200, 250 und 300 °C.

Tab. 6.8.: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel.

Probe	Temperatur [°C]	XRD [nm]
<b>I</b>	200	3.0
<b>II</b>	250	5.7
<b>III</b>	300	8.0

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese von 5 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bei 250 °C wurde das Syntheseprotokoll so modifiziert, dass im Anschluss dieser Synthese bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 300 °C eine Lösung von Schwefel in

Oleylamin in die Reaktionslösung injiziert (*hot-injection*) wurde, um die *in-situ*-Sulfidierung auszulösen. Dabei färbt sich die dunkelbraune  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Dispersion schlagartig schwarz. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Reaktion beendet. Schwefel löst sich in Oleylamin unter Bildung von Ammoniumpolysulfiden, die häufig in der Synthese von Metallsulfiden eingesetzt werden.<sup>[196]</sup> Das Temperaturprofil der Sulfidierungsreaktion ist in Abbildung 6.31 dargestellt.

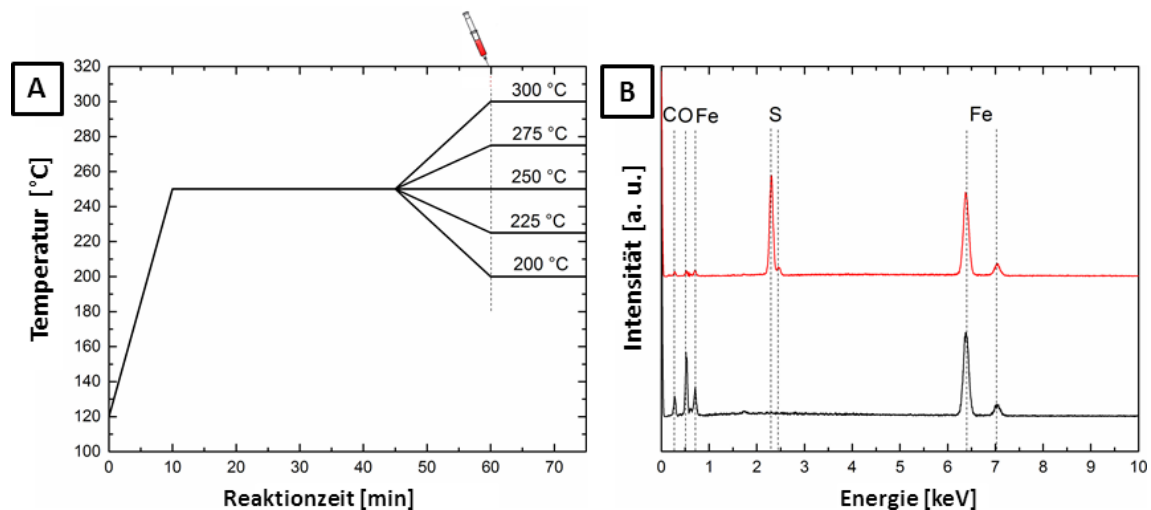


Abb. 6.31.: Temperaturprofil der Sulfidierungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen (A), EDX-Spektrum der isolierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel und des Sulfidierungsprodukts bei 275 °C (B).

Die EDX-Analyse der isolierten und gewaschenen Partikel zeigt, dass schon bei 200 °C der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht wird. Bei niedrigen Temperaturen werden die Reaktionsprodukte vollständig sulfidiert. Bei 250 °C kann noch Sauerstoff nachgewiesen werden. Das  $\text{Fe}:(\text{O}/\text{S})$ -Verhältnis beträgt 3:4. Oberhalb von 275 °C kann kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden und die Partikel werden zunehmend schwefelreicher, das  $\text{Fe}:\text{S}$ -Verhältnis entspricht dem Eisensulfid  $\text{FeS}_2$ .

Die Röntgendiffraktogramme der Sulfidierungsprodukte **I-V** sind in Abbildung 6.32 dargestellt. In keiner Probe wurden Hinweise für das Vorhandensein von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gefunden. Die bei 200 und 225 °C hergestellten Proben **I** und **II** sind vollständig amorph. Die bei 250 °C hergestellte Probe **III** zeigt breite Reflexe, die dem Thiospinell Greigit  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  zugeordnet werden können. Die bei höheren Temperaturen hergestellten Proben **IV** und **V** enthalten neben der Thiospinellphase noch Pyrit  $\text{FeS}_2$ , dessen Anteil mit zunehmender Sulfidierungstemperatur ansteigt.

Eine quantitative Phasenanalyse und die Bestimmung der Kristallitgröße wurden auf Basis der Pulverdiffraktogramme mit einer Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tababelle 6.9 zusammengefasst. Die Größe der  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Nanopartikel

Tab. 6.9.: Ergebnisse der EDX-Analyse der Sulfidierungsprodukte.

Probe	T [°C]	Fe (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>I</b>	200	40.8	59.2	—	amorph	—
<b>II</b>	225	43.8	56.2	—	amorph	—
<b>III</b>	250	38.2	32.4	29.4	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	5.7 nm
<b>IV</b>	275	42.0	47.1	10.9	50 % Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	6.2 nm
					50 % FeS <sub>2</sub>	10 nm
<b>IV</b>	300	41.1	58.9	—	25 % Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	6.3 nm
					75 % FeS <sub>2</sub>	15.4 nm

ist unabhängig von der Synthesetemperatur nahezu konstant, während die Größe der FeS<sub>2</sub> mit der Temperatur ansteigt.

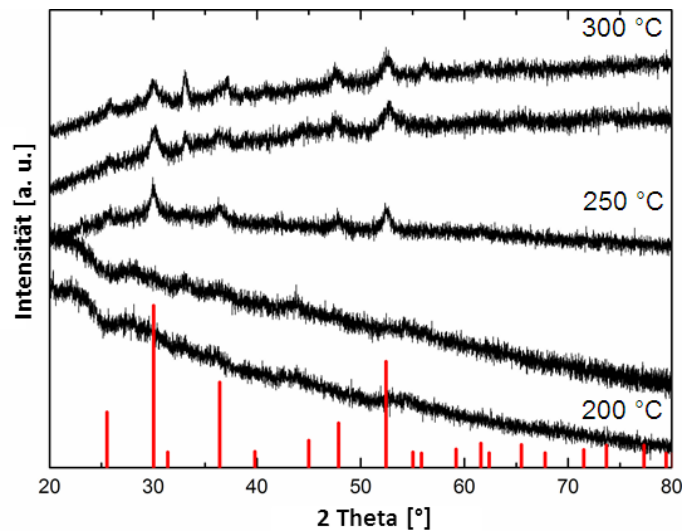


Abb. 6.32.: Röntgendiffraktogramme der Sulfidierungsprodukte bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Bei 250 °C konnten 5 nm große Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel innerhalb von 15 min vollständig in den Thiospinell Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> überführt werden. Um den Mechanismus dieser Reaktion näher zu untersuchen, wurde die Reaktion bei verschiedenen Reaktionszeiten (5, 15 und 30 min) wiederholt.

Tab. 6.10.: Ergebnisse der EDX-Analyse der Sulfidierungsprodukte

Probe	t [min]	Fe (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>V</b>	5	35.1	31.0	33.9	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	5.0 nm
<b>VI</b>	15	38.2	32.4	29.4	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	5.7 nm
<b>VII</b>	30	44.0	56.0	—	30 % Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	6.1 nm
					70 % FeS <sub>2</sub>	15.7 nm

Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass nach 5 min Reaktionszeit kein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mehr nachweisbar ist und das Edukt vollständig in den Thiospinell  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  überführt wurde. Zudem wurde ein Reflex bei  $\Theta = 23^\circ$  beobachtet, der elementarem Schwefel zugeordnet werden konnte. Nach 15 min liegt ausschließlich  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  als einzige kristalline Phase vor.

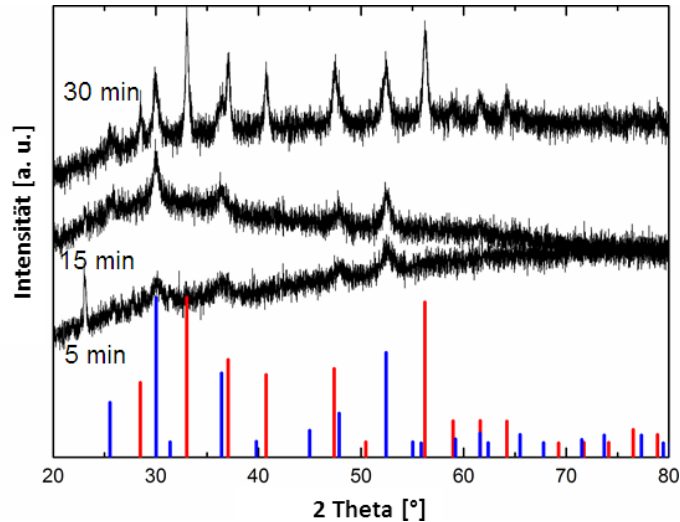


Abb. 6.33.: Röntgendiffraktogramme der Sulfidierungsprodukte bei verschiedenen Reaktionszeiten.

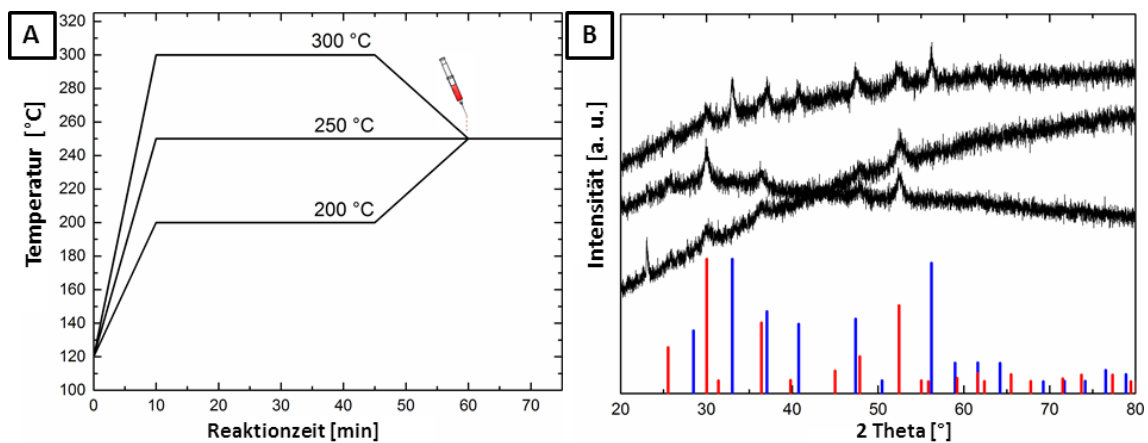
Wird die Reaktionszeit weiter verlängert, kann die Bildung von Pyrit  $\text{FeS}_2$  als weitere Phase beobachtet werden. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Größe der  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Partikel zu, was darauf hindeutet, dass die Sulfidierung eines  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikels zunächst sehr schnell durch die Bildung einer  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Hülle verläuft, bis das Partikel vollständig sulfidiert ist und das metastabile  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  schließlich durch weitere Schwefelaufnahme das schwefelreiche Pyrit bildet. Ähnliche Beobachtungen wurden von *Hunger* und *Benning* 2007 berichtet.<sup>[197]</sup> Diese Reaktion könnte eine wichtige Rolle bei der Bildung von Eisensulfiden in geochemischen Prozessen besitzen.<sup>[197]</sup>

In einem weiteren Schritt wurde das Verhalten unterschiedlich großer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel in einer Sulfidierungsreaktion untersucht. Dazu wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (200, 250 und 300 °C) zunächst unterschiedlich große  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel synthetisiert und im Anschluss die Reaktionstemperatur auf 250 °C geändert. Mit Erreichen dieser Temperatur wurde die Sulfidierung mit einer Reaktionszeit von 15 min durchgeführt. Das Temperaturprofil dieser Reaktion ist in Abbildung 6.34 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tab. 6.11.: Ergebnisse der EDX-Analyse der Sulfidierungsprodukte verschieden großer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel.

Probe	Größe [nm]	Fe (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>VIII</b>	3.0	46.0	46.0	8.0	$\text{Fe}_3\text{S}_4$	4.5 nm
<b>VIII</b>	5.7	38.2	32.4	29.4	$\text{Fe}_3\text{S}_4$	5.7 nm
<b>X</b>	8.0	36.2	43.1	20.7	30 % $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 70 % $\text{FeS}_2$	6.3 nm 13 nm

Die EDX-Analyse zeigt, dass die kleineren (3 und 5 nm)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel innerhalb von 15 min zu einem hohen Grad sulfidiert wurden. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffanteils ergibt sich ein Eisen-zu-Chalkogen-Verhältnis von 3:4. Das Sulfidierungsprodukt der 8 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel zeigt dagegen einen vergleichbaren Sulfidierungsgrad.

Abb. 6.34.: Temperaturprofil (A) und Röntgendiffraktogramme der Sulfidierungsprodukte verschieden großer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel (B).

Die Röntgendiffraktogramme zeigen für die Produkte **VIII** und **VIII** nur die Anwesenheit der Thiospinellphase, während das Produkt **X** Pyrit  $\text{FeS}_2$  als Hauptbestandteil aufweist. Offenbar verläuft in größeren Partikeln die Sulfidierung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kerns langsamer als die weitere Schwefelaufnahme der  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Hülle unter Bildung von  $\text{FeS}_2$ .

Da gezeigt werden konnte, dass 5 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel bei 250 °C quantitativ in den Thiospinell überführt werden können, wurden die Sulfidierungsexperimente auf den Spinell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ausgedehnt. Dabei wurde zunächst das Verhalten von 5 nm großen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln gegenüber der S/OA-Lösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dafür wurde das Syntheseprotokoll für die Sulfidierung unsubstituierter  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel übernommen.

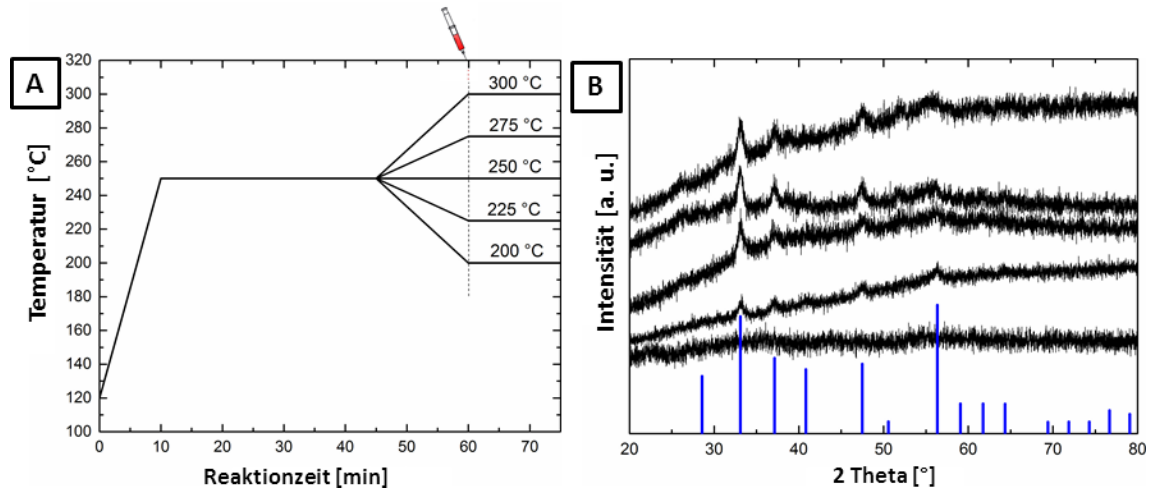


Abb. 6.35.: Temperaturprofil (A) und Röntgendiffraktogramme (B) der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln bei verschiedenen Temperaturen.

Die EDX-Analyse der isolierten und gewaschenen Partikel zeigt, dass für alle Sulfidierungsprodukte ein Co:Fe-Verhältnis von 1:2 gefunden wurde. Daher wird im Folgenden der Eisen- und Kobaltgehalt als Gesamtmetallgehalt zusammengefasst. Bei niedrigen Temperaturen werden die Reaktionsprodukte vollständig sulfidiert. Bei 250 °C kann noch Sauerstoff nachgewiesen werden. Das M:(O/S)-Verhältnis beträgt 3:4. Oberhalb von 250 °C kann kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden und die Partikel werden zunehmend schwefelreicher, das M:S-Verhältnis entspricht dem Eisensulfid  $\text{FeS}_2$ .

Das Röntgendiffraktogramm der bei 200 °C hergestellten Probe **I**, zeigt, dass das Sulfidierungsprodukt vollständig amorph ist. Dagegen lassen sich die Reflexe der Proben **II-V** der kubischen Pyritstruktur zuordnen, die Bildung eines Thiospinells wurde nicht beobachtet. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Breite der beobachteten Reflexe ab, was auf die Bildung zunehmend größere Kristallite hindeutet.

Tab. 6.12.: EDX-Analyse der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln bei verschiedenen Temperaturen.

Probe	T [°C]	M (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>I</b>	200	38.4	61.6	—	amorph	—
<b>II</b>	225	33.1	66.9	—	amorph	—
<b>III</b>	250	41.5	38.9	19.6	$\text{FeS}_2$	3.8 nm
<b>IV</b>	275	38.1	59.5	2.4	$\text{FeS}_2$	10.5 nm
<b>IV</b>	300	40.0	60.0	—	$\text{FeS}_2$	16.8 nm

Um den Einfluss der Kobaltsubstitution auf die Sulfidierung der Spinellnanopartikel weiter zu untersuchen, wurden  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Spinelle ( $x = 0.1, 0.25, 0.5$ ) mit unterschiedlichem Kobaltgehalt der Sulfidierungsreaktion bei  $250^\circ\text{C}$  unterzogen. Die isolierten und gereinigten Partikel wurden mittels XRD charakterisiert. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme zeigen, dass schon bei einem Kobaltgehalt von  $x = 0.25$  ausschließlich die Pyritstruktur und nicht die Spinellstruktur gebildet wird. Wird der Kobaltgehalt auf  $x = 0.5$  erhöht, werden die Reflexe deutlich schmaler, wohingegen eine weitere Erhöhung des Kobaltgehaltes auf  $x = 1$  keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

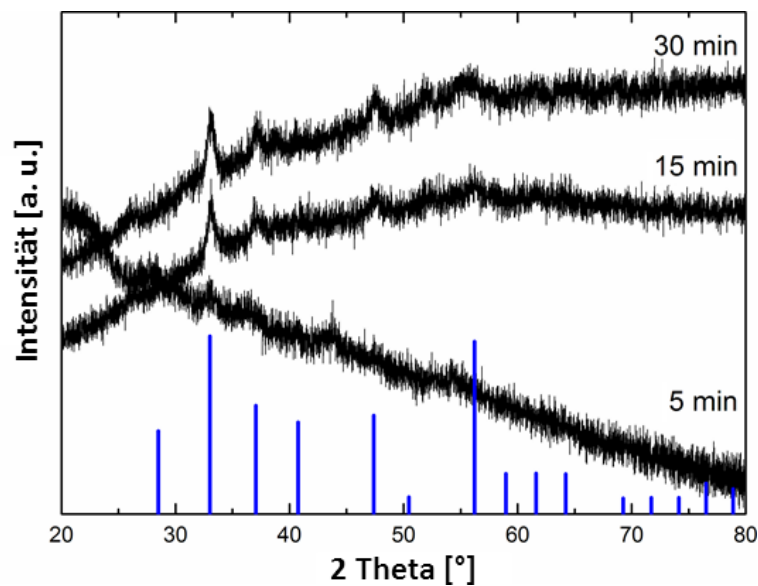


Abb. 6.36.: Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Tab. 6.13.: EDX-Analyse der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ -Partikeln ( $x = 0.25, 0.5, 1$ )

Probe	x	M (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>V</b>	0.25	34.7	52.4	12.9	$\text{FeS}_2$	4.5 nm
<b>VI</b>	0.5	37.4	57.5	5.1	$\text{FeS}_2$	6.7 nm
<b>VII</b>	1	37.9	56.5	5.6	$\text{FeS}_2$	6.4 nm

Neben  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  wurden auch die Spinelle  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  in einer *in-situ* Sulfidierungsreaktion bei  $250^\circ\text{C}$  untersucht. Die EDX-Analyse der chemischen Zusammensetzung (Taballe 6.14) zeigt, dass der Sulfidierungsgrad des jeweiligen Produkts stark von dem verwendeten Übergangsmetall abhängt. Während sich  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fast vollständig sulfidieren lässt, kann  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  unter den gleichen Bedingungen nur teilweise sulfidiert werden.



Tab. 6.14.: EDX-Analyse der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - und  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln.

Probe	M [min]	M (at-%)	S (at-%)	O (at-%)	Phase	XRD [nm]
<b>I</b>	Mn	44.3	41.1	14.6	$\text{FeS}_2$	6.7 nm
<b>II</b>	Ni	36.1	58.5	5.4	$\text{FeS}_2$	6.5 nm
<b>III</b>	Cu	48.0	44.8	7.2	$\text{FeS}_2$	4.9 nm

Eine Phasenanalyse mittels XRD zeigt, dass für die Sulfidierungsprodukte **I-III** jeweils ausschließlich Metallsulfide als einzige kristalline Phase nachgewiesen werden konnten, Hinweise auf Rückstände der oxidischen Edukte wurden nicht beobachtet.

Die Beugungsreflexe des Sulfidierungsprodukts von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  können  $\alpha\text{-MnS}$  zugeordnet werden, während ausgehend von  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  die mit dem Pyrit  $\text{FeS}_2$  verwandten Phasen  $(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.66})\text{S}_2$  und  $(\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.66})\text{S}_2$  erhalten wurden.

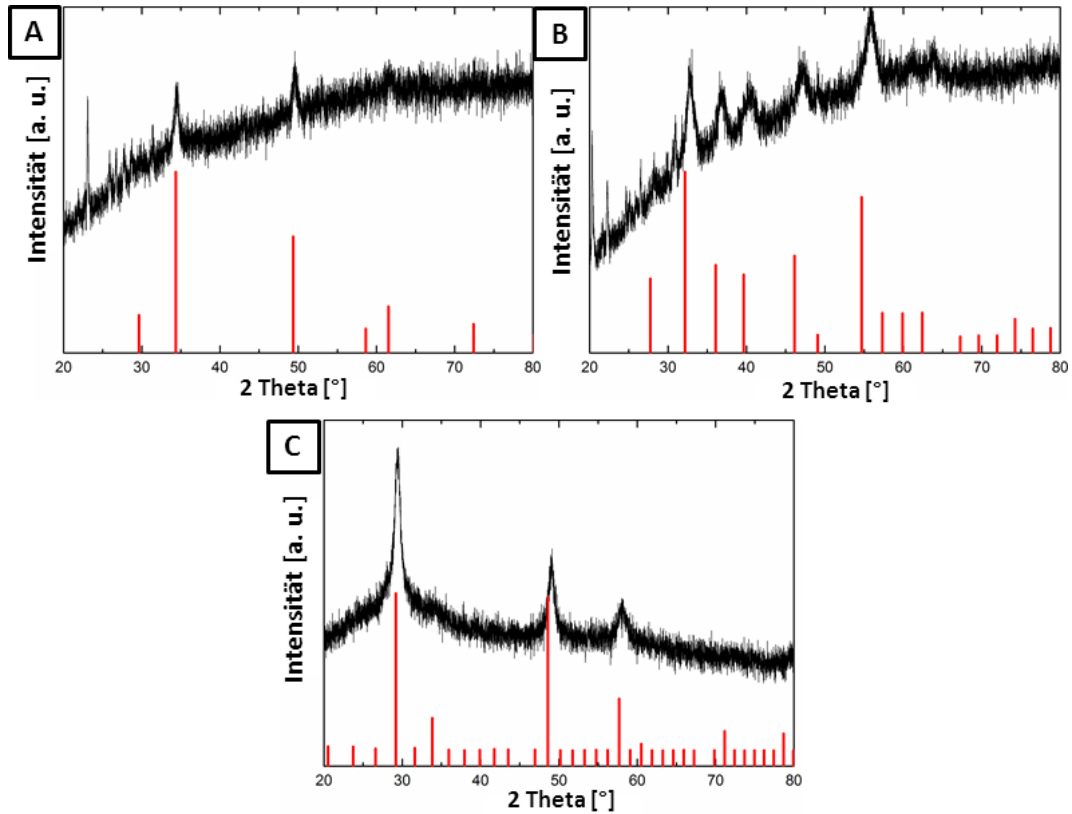


Abb. 6.37.: Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Sulfidierung von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - und  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -Partikeln.

Während 5 nm große  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel in einer Sulfidierungsreaktion in Oleylamin bei 250 °C nahezu vollständig in den Thiospinell  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  überführt werden können, resultierte der Versuch, die substituierten Thiospinelle  $\text{MFe}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) aus den entsprechenden Spinellen  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  in einer analogen Reaktion herzustellen, in

der Bildung substituierter  $\text{FeS}_2$ -Partikel. Diese Beobachtungen in Einklang mit Beobachtungen von *Vaughan et al.*, die feststellten, dass in der Natur die Mineralien Greigit  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , Polydymit  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  und Linnaeit  $\text{Co}_3\text{S}_4$  in der Natur vorkommen, diese aber keine natürlich vorkommende, vollständige Mischkristallreihe ausbilden. Stattdessen sind nur wenige Vertreter dieser Mischkristalle bekannt.<sup>[198]</sup>

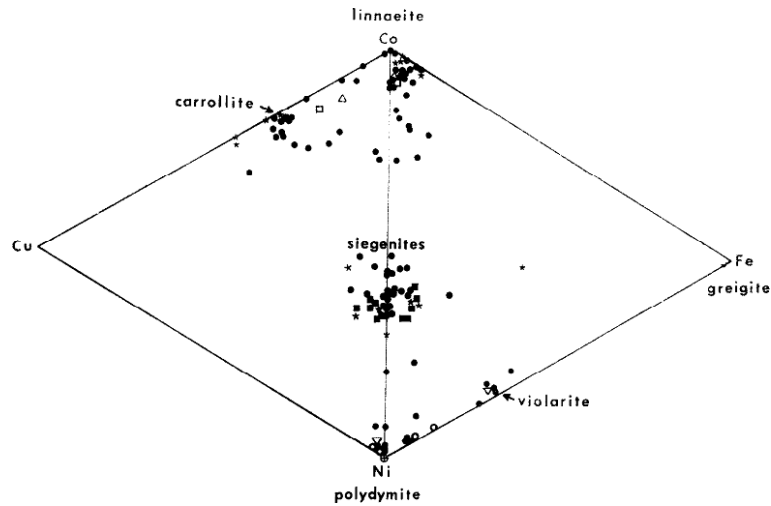


Abb. 6.38.: Zusammensetzung natürlich vorkommender Thiospinelle.<sup>[198]</sup>

# Teil III

## Molekülchemie

„Mein Rat für Studenten:

Entwickelt eigene Wege - und seid vorsichtig gegenüber Vorschlägen  
von Leuten wie mir.“

*Stephan Schulz, 2015*



---

## 7. Ergebnisse Teil III

### 7.1. Reaktionsverhalten zyklischer und azyklischer Germylene und Stannylene gegenüber Dialkyldichalkogeniden

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an den schweren Analoga der Carbene  $R_2C$ , den Silylenen  $R_2Si$ , Germylenen  $R_2Ge$ , Stannylene  $R_2Sn$  und Plumbylene  $R_2Pb$ , stetig zugenommen.<sup>[199]</sup> Diese Spezies, in denen das Gruppe 14-Element die formale Oxidationsstufe +II aufweist und die mit zunehmender Ordnungszahl an Stabilität gewinnen, besitzen typischerweise einen Singulett-Grundzustand, da die Energielücke zwischen ns- und np-Orbitalen für die schweren Gruppe 14-Elemente ( $n = 3-6$ ) wesentlich größer ist als für Kohlenstoff ( $n = 2$ ). Als Konsequenz ergibt sich daraus, dass zwei Elektronen das energetisch niedrig liegende s-Orbital besetzen, während das energetisch höher liegende p-Orbital unbesetzt ist.<sup>[200]</sup> Durch diese besondere elektronische Situation können die schweren Carbenanaloga sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-base reagieren. Bemerkenswert ist, dass insbesondere Silylene und Germylene zunächst nur als kurzlebige Reaktionsintermediate beobachtet wurden, inzwischen aber gut präparativ zugänglich sind und eine bedeutende Rolle in der organischen Chemie spielen, unter anderem, weil sie in der Lage sind, eine Vielzahl kleiner Moleküle aktivieren zu können.<sup>[201] [202]</sup> Reaktionen von Germylenen  $R_2Ge$  mit elementaren Chalkogenen erfolgen typischerweise unter Ausbildung von Molekülen mit terminalen  $Ge=E$ -Bindungen<sup>[203]</sup>, Chalkogenbrücken<sup>[204]</sup> oder Polychalkogeniden.<sup>[205]</sup> Vergleichbare Reaktionen sind auch von Stannylene  $R_2Sn$  bekannt.<sup>[206] [207] [208]</sup> Des Weiteren werden die Reaktion von Germylenen und Stannylene mit Dichalkogeniden  $R_2E_2$  unter Insertion in die E-E-Bindung unter Ausbildung der Komplexe  $R_2M(ER')_2$  ( $M = Ge, Sn$ ;  $E = S, Se, Te$ ) bekannt.<sup>[209]</sup> Insertionsreaktionen in die E-E-Bindung von Diorganyl-dichalkogeniden ist auch von monovalenten Zinn- ( $RSnSnR$ )<sup>[210]</sup>, Antimon- ( $RSb$ )<sup>[211]</sup>, Bismut- ( $RBi$ )<sup>[211] [212]</sup> und Zinkkomplexen ( $R_2Zn_2$ )<sup>[213]</sup> beschrieben.

Moleküle, die Gruppe 14 und Gruppe 16-Elemente enthalten, sind von besonderem Interesse, da sie potentielle *single-source-Precursoren* zur Synthese von IV/VI-Halbleitermaterialien, insbesondere dem  $SnSe$ , das aus thermoelektrischer Sicht sehr interessant ist, sind.<sup>[214]</sup> *Thompson et al.* konnten kürzlich zeigen, dass die Verbindungen  $[(Me_3Si)_2N]_2Sn(EPh)_2$  ( $E = Se, Te$ ), die durch Reaktion von  $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$  mit Diphenyldichalkogeniden  $Ph_2E_2$  ( $E = Se, Te$ ) synthetisiert wurden, sich als *single-source-*

Precursoren zur Herstellung von SnSe- und SnTe-Nanopartikeln eignen.<sup>[215]</sup> Im folgenden Abschnitt wird das Reaktionsverhalten des zyklischen Bis(amino)germylens  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{Ge}$  und des azyklischen Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germylens  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  und -stannylens  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  gegenüber Dialkyldichalkogeniden  $\text{R}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) untersucht.

Reaktionen des Germylens  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  mit  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) wurden bei Raumtemperatur in Hexan durchgeführt. Dabei kommt es zur quantitativen Bildung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{EEt})_2$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**1**),  $\text{Se}$  (**2**),  $\text{Te}$  (**3**)).

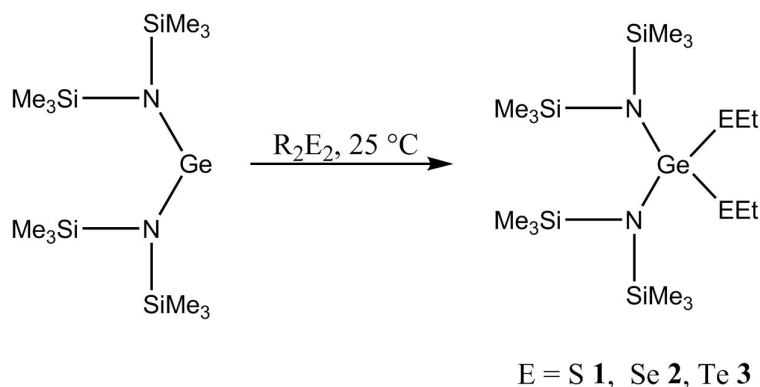


Abb. 7.1.: Synthese von **1-3**.

Der Reaktionsverlauf kann dabei leicht visuell verfolgt werden, da sich die gelbe Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten entfärbt (**1**, **2**) bzw. ihre Farbe von Rot nach Gelb ändert (**3**).

Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die isolierten Reaktionsprodukte zeigen die erwarteten Resonanzen für die Ethyl- und die  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ -Gruppen im Verhältnis 1:1. Ebenso zeigen die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{127}\text{Te}$ -NMR-Spektren nur jeweils eine Resonanz.

Tab. 7.1.: NMR-Resonanzen (ppm) von **1-6**.

NMR-Kern	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$^1\text{H}$	2.77(q)	2.77(q)	2.71(q)	2.82(q)	2.83(q)	2.76(q)
	1.20(t)	1.29(t)	1.45(t)	1.23(t)	1.31(t)	1.46(t)
	0.47(s)	0.49(s)	0.50(s)	0.42(s)	0.48(s)	0.45(s)
$^{13}\text{C}$	6.6	6.7	4.1	6.2	6.5	-0.6
	17.2	17.0	7.0	18.7	17.3	6.8
	24.7	19.9	17.7	23.4	18.4	19.0
$^{77}\text{Se}$	—	124.7	—	—	39.7	—
$^{127}\text{Te}$	—	—	162.3	—	—	-15.5

Einkristalle der Verbindungen **1-3** wurden aus Hexan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 12 h erhalten. **1** und **2** sind isostrukturell und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c, wobei sich ein Molekül auf einer zweifachen Achse befindet.

Die gemittelte Ge-E-Bindungslängen [ $2.255(5)\text{ \AA}$  (**1**),  $2.3707(4)\text{ \AA}$  (**2**),  $2.5803(2)\text{ \AA}$  (**3**)] stimmen gut mit theoretisch berechneten Bindungslänge für Ge-E-Einfachbindungen (E = S  $2.24\text{ \AA}$ ; Se  $2.37\text{ \AA}$ ; Te  $2.57\text{ \AA}$ ) sowie mit experimentell beobachteten Bindungslängen für die chalkogenverbrückten Dimere  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ge}-\mu\text{-E}$  [Ge-E Bindungslänge:  $2.226(13)\text{ \AA}$  (S),  $2.3678(4)\text{ \AA}$  (Se),  $2.595(2)\text{ \AA}$  (Te)] und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}-\mu\text{-E}$  [ $2.226(3)\text{ \AA}$  (S),  $2.363(3)\text{ \AA}$  (Se),  $2.592(5)\text{ \AA}$  (Te)] die durch Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  bzw. und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{Ge}$  mit den elementaren Chalkogenen erhalten wurden. Dagegen wurden geringfügig längere Bindungslängen für  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}(\text{Me})\text{NC}_6\text{H}_{11}]_2\text{Ge}[\text{SeC}_6\text{H}_5]_2$  [ $2.4744(17)\text{ \AA}$ ] mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten berichtet. Verglichen mit der Ausgangsverbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  [ $1.876(5)\text{ \AA}$ ] sind die Ge-N-Bindungen in **1-3** [ $1.8490(11)\text{ \AA}$  (**1**),  $1.8578(19)\text{ \AA}$  (**2**),  $1.8595(12)\text{ \AA}$  (**3**)] leicht verkürzt, da der Radius von  $\text{Ge}^{+\text{IV}}$  kleiner ist als der Radius von  $\text{Ge}^{+\text{II}}$ . Der N-Ge-N-Bindungswinkel von **1-3** [ $113.530(5)^{\circ}$  (**1**),  $112.72(9)^{\circ}$  (**2**),  $109.62(8)^{\circ}$  (**3**)] sinkt mit zunehmender Ordnungszahl der Chalkogene als Folge der abnehmenden Elektronegativität, ist aber in den drei Fällen gegenüber dem Germylen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  aufgeweitet. Die gemittelten E-Ge-E-Bindungswinkel unterscheiden sich dagegen in **1-3** kaum [ $105.06(2)^{\circ}$  (**1**),  $104.60(2)^{\circ}$  (**2**),  $105.87(2)^{\circ}$  (**3**)].

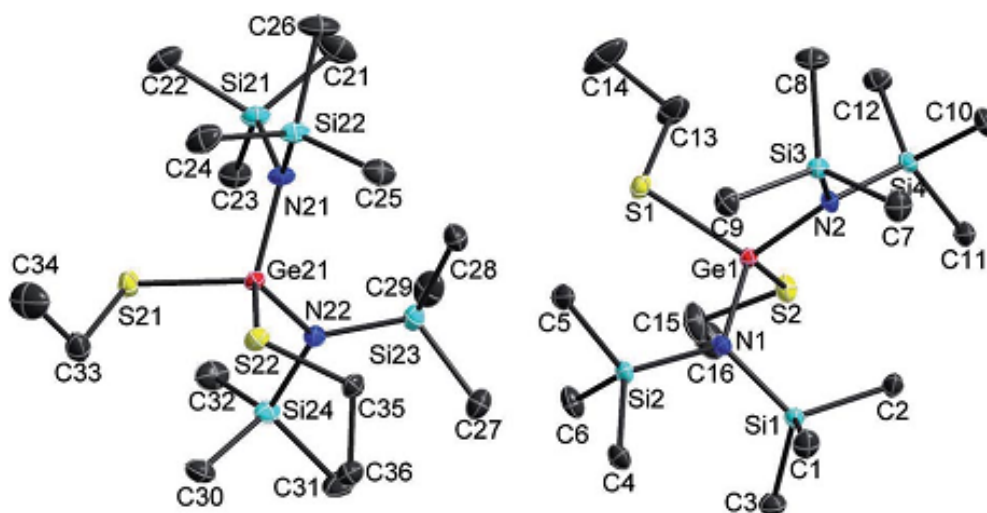


Abb. 7.2.: Festkörperstruktur von **1**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

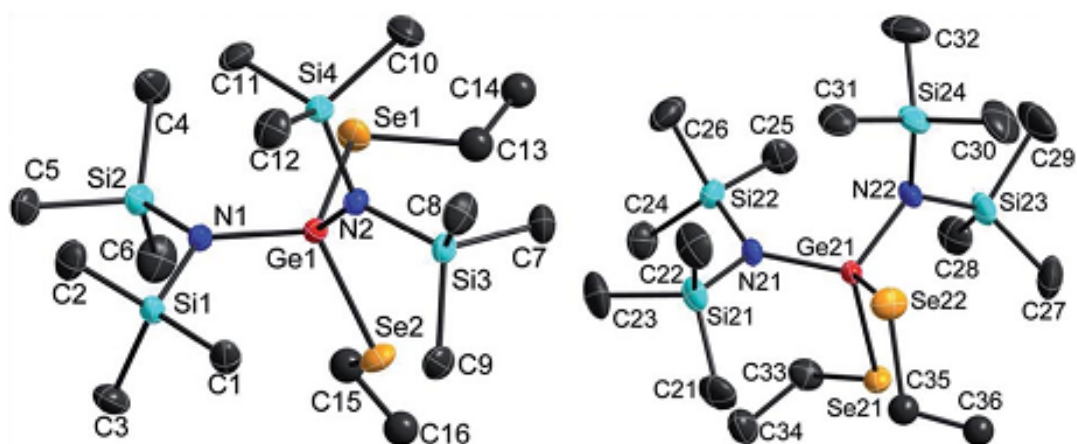


Abb. 7.3.: Festkörperstruktur von **2**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

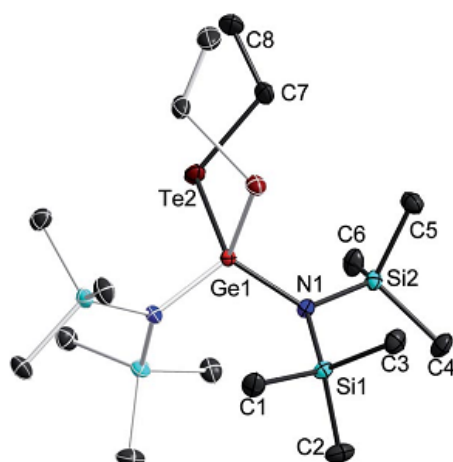


Abb. 7.4.: Festkörperstruktur von **3**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Analoge Reaktionen wurden auch mit dem Stannylen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  durchgeführt.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  ist ein Monomer sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper und reagiert bei Raumtemperatur in Hexan mit  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) unter Insertion des Stannylens in die E-E-Bindung unter Bildung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sn}_2(\text{EEt})_2$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**4**),  $\text{Se}$  (**5**),  $\text{Te}$  (**6**)). Der Verlauf dieser Reaktion kann ebenfalls anhand der Farbänderung verfolgt werden. Die gelben Reaktionslösungen **4** und **5** entfärben sich innerhalb einer Minute, während sich die rote Reaktionslösung von **6** gelb färbt.



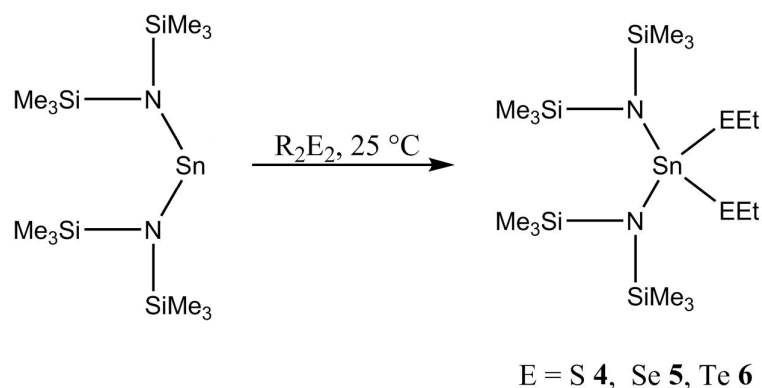


Abb. 7.5.: Synthese von 4-6

Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die isolierten Reaktionsprodukte zeigen die erwarteten Resonanzen für die Ethyl- und die  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ -Gruppen im Verhältnis 1:1. Ebenso zeigen die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{127}\text{Te}$ -NMR-Spektren nur jeweils eine Resonanz. Einkristalle von 4-6 wurde über Nacht aus einer Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Verbindung 4 und 5 sind isostrukturell zu den Verbindungen 1 und 2, während Verbindung 6 in der monoklinen Raumgruppe P21/c kristallisiert.

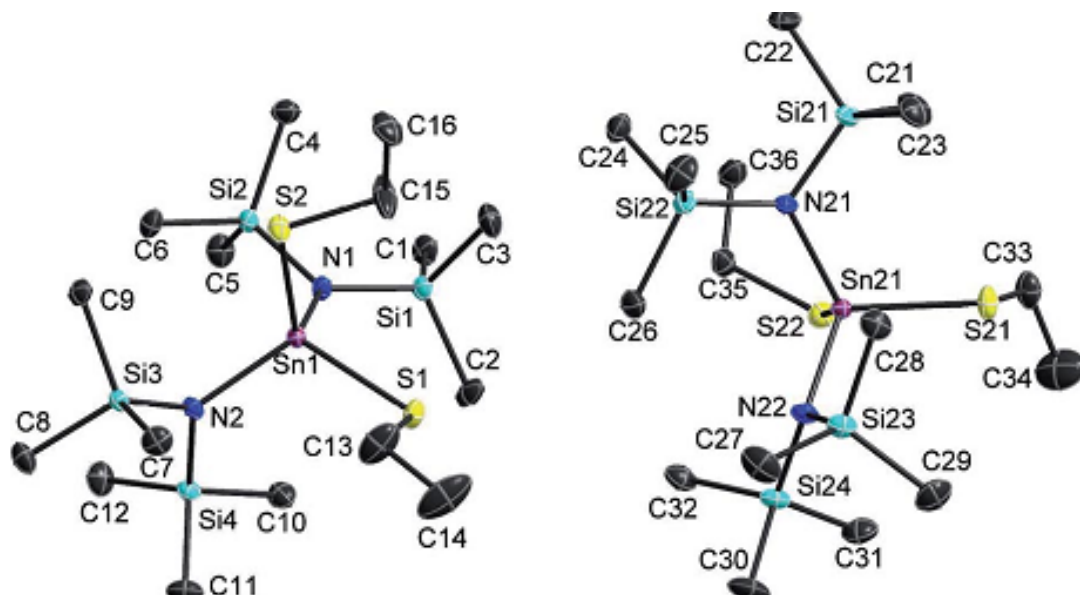


Abb. 7.6.: Festkörperstruktur von 4. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Die gemittelte Sn-E-Bindungslängen [2.4032(4) Å (4), 2.5250(5) Å (5), 2.7480(5) Å (6)] sind geringfügig länger als die theoretisch berechneten Bindungslängen für Sn-E-Einfachbindungen (E = S 2.43 Å; Se 2.56 Å; Te 2.76 Å) stimmen aber gut mit den experimentell beobachteten Bindungslängen für Sn-S und Sn-Se-Einfachbindungen über-

ein. Strukturell charakterisierte Verbindungen mit einer terminalen Sn-Te-Bindung wie 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeSnMe<sub>3</sub> [2.7484(4) Å] und 2,6-(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Sn(TePh)<sub>2</sub> [2.7425(5) Å] zeigen vergleichbare Sn-Te-Bindungslängen. Zusätzlich zeigen dimere Moleküle mit einer verbrückenden Sn-E-Bindung [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn-μ-E<sub>2</sub> [E = S 2.416(6) Å; Se 2.541(1) Å; Te 2.754(1) Å], [Me<sub>2</sub>Si(NtBu)<sub>2</sub>Sn-μ-E]<sub>2</sub> [E = Se 2.536(3) Å; Te 2.741(3) Å] und (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Sn-μ-E)<sub>2</sub> [E = S 2.431(4), 2.422(4) Å, Se 2.551(2) Å, Te 2.756(1) Å] nahezu identische Bindungslängen. Verglichen mit der Ausgangsverbindung [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Ge [1.876(5) Å] sind die Ge-N-Bindungen in **1-3** [1.8490(11) Å (**1**), 1.8578(19) Å (**2**), 1.8595(12) Å (**3**)] leicht verkürzt, da der Radius von Sn<sup>+IV</sup> kleiner ist als der Radius von Sn<sup>+II</sup>. Der N-Ge-N-Bindungswinkel von **1-3** [113.530(5)° (**1**), 112.72(9)° (**2**), 109.62(8)° (**3**)] sinkt mit zunehmender Ordnungszahl der Chalkogene als Folge der abnehmenden Elektronegativität, ist aber in den drei Fällen gegenüber dem Stannylen [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn aufgeweitet. Die gemittelten E-Ge-E-Bindungswinkel unterscheiden sich dagegen in **1-3** kaum [105.06(2)° (**1**), 104.60(2)° (**2**), 105.87(2)° (**3**)].

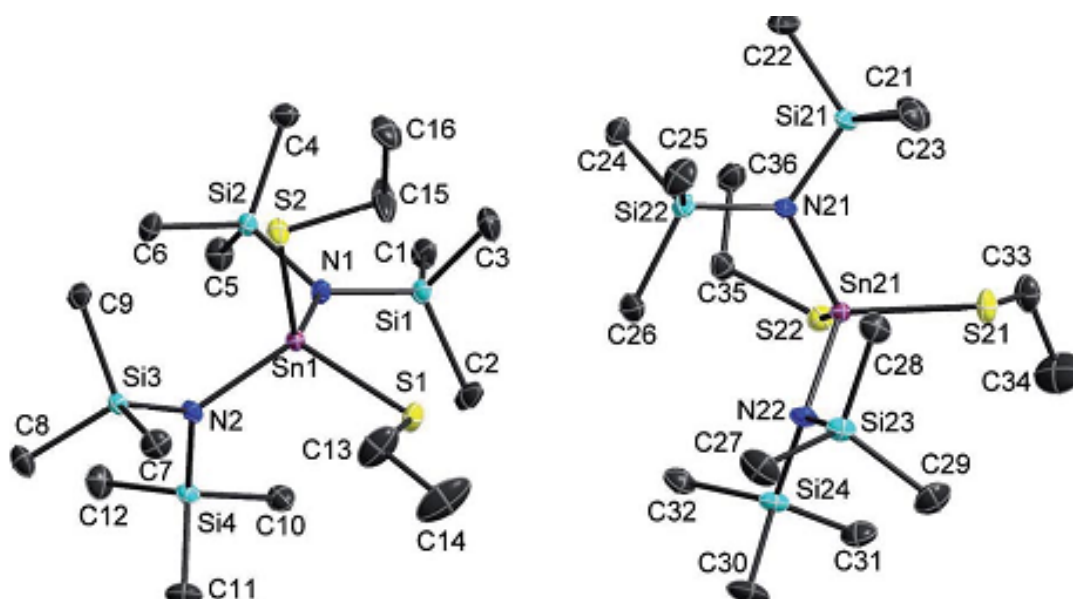


Abb. 7.7.: Festkörperstruktur von **5**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

7.1. Reaktionsverhalten zyklischer und azyklischer Germylene und Stannylene  
gegenüber Dialkyldichalkogeniden

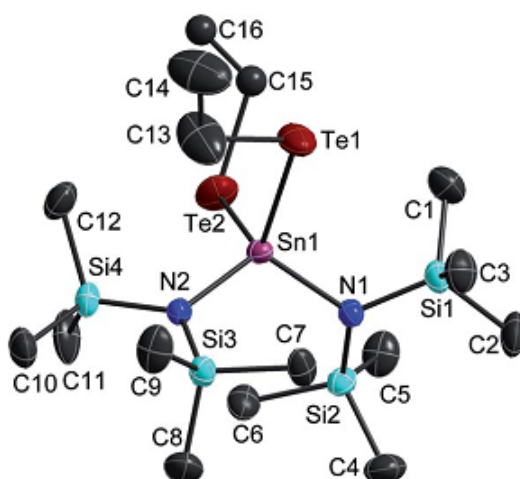


Abb. 7.8.: Festkörperstruktur von **6**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Tab. 7.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **1-6**.

	<b>1</b> M = Ge	<b>2</b> M = Ge	<b>3</b> M = Ge	<b>4</b> M = Sn	<b>5</b> M = Sn	<b>6</b> M = Sn
M-N	1.8457(11)	1.8573(17)	1.8595(12)	2.0399(10)	2.045(2)	2.069(3)
	1.8500(10)	1.8582(18)		2.0410(10)	2.048(2)	2.056(4)
	1.8500(11)	1.8573(18)		2.0432(10)	2.043(2)	
	1.8502(11)	1.8585(19)		2.0448(10)	2.044(2)	
M-E	2.2287(4)	2.3667(3)	2.5803(2)	2.4019(3)	2.5182(4)	2.7356(5)
	2.2359(5)	2.3720(4)		2.4070(4)	2.5307(4)	2.7643(5)
	2.2287(4)	2.3613(3)		2.3970(3)	2.5226(4)	
	2.2408(4)	2.3828(4)		2.4070(3)	2.5286(5)	
N-M-N	113.30(5)	112.22(8)	109.62(8)	113.02(4)	113.33(10)	112.75(14)
	113.30(5)	113.21(9)		113.60(4)	111.86(9)	
N-M-E	112.31(4)	107.14(5)	102.12(4)	111.30(3)	108.33(7)	107.69(10)
	106.67(3)	112.32(6)	119.00(4)	108.19(3)	113.62(7)	110.01(9)
	106.52(4)	111.63(6)		108.18(3)	112.66(7)	113.31(10)
	111.90(4)	107.29(5)		110.69(3)	104.69(7)	104.49(10)
	109.96(4)	109.72(6)		108.44(3)	108.36(6)	
	112.20(4)	113.10(6)		112.96(3)	111.61(7)	
	110.55(4)	111.95(6)		111.51(3)	110.38(6)	
	106.22(4)	105.28(6)		105.52(3)	108.67(6)	
E-M-E	105.967(14)	106.125(12)	105.866(11)	105.187(12)	103.848(14)	108.507(17)
	104.142(15)	103.072(13)		104.439(12)	105.790(13)	

Neben Reaktionen von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  wurden auch Reaktionen des zyklischen Germylens  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{Ge}$  mit den Diethyldichalkogeniden  $\text{Et}_2\text{E}_2$  untersucht. Während  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  sowohl in der Lösung als auch

im Festkörper monomer vorliegen<sup>[216]</sup>, ist von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{Ge}$  nur bekannt, dass es in Lösung monomer vorliegt, während die Situation im Festkörper unbekannt ist.<sup>[217]</sup> Daher wurde zunächst die Kristallstruktur von **7** untersucht. Da **7** bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, wurden Kristalle in einer geschlossenen Quarzglasskapillare unter einer Argonatmosphäre bei 100 K mit einem IR-Laser im Zonenschmelzverfahren gewachsen. **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/n mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Der kürzeste gefundene Ge-Ge-Abstand beträgt 4.158 Å, daher kann angenommen werden, dass **7** als Monomer im Festkörper vorliegt.

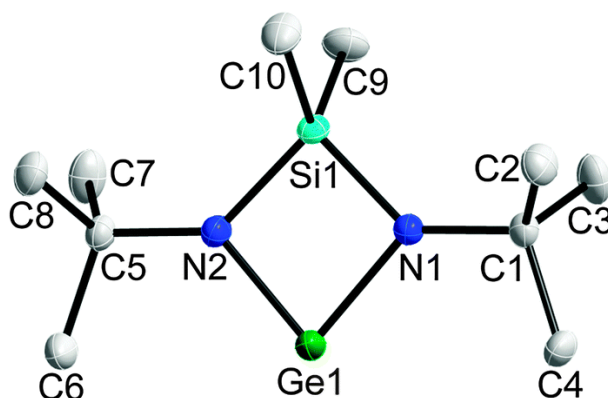


Abb. 7.9.: Festkörperstruktur von **7**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Im Gegensatz zu den Reaktionen des azyklischen Germylens und Stannylens wurde für das zyklische Germylen bei der equimolaren Reaktion mit  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) bei Raumtemperatur in Hexan ein Produktgemisch, bestehend aus zwei Komponenten, beobachtet. Mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnte das molare Verhältnis der beiden Spezies auf 1:2 ( $\text{E} = \text{S}$ ) und 1:4 ( $\text{E} = \text{Se}$ ) bestimmt werden. Zudem konnten die relative Intensitätsverhältnisse zwischen Ligand und Ethylgruppe der beiden Signalsätze auf 1:1 bzw. 1:2 bestimmt werden.

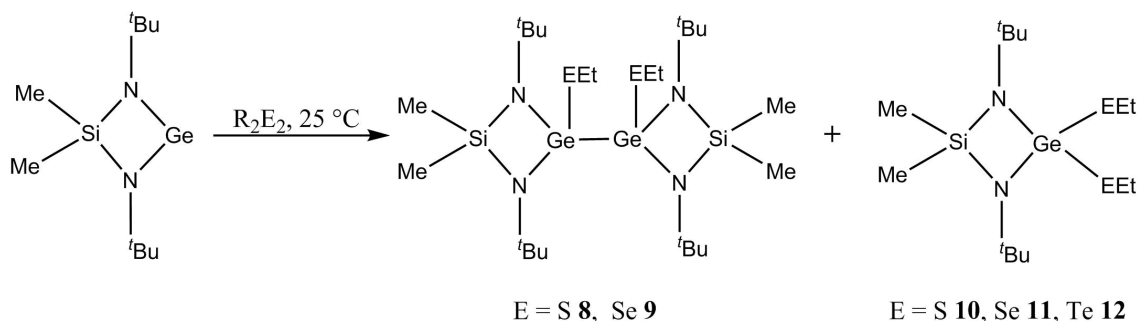


Abb. 7.10.: Synthese von **8-11**.

7.1. Reaktionsverhalten zyklischer und azyklischer Germylene und Stannylene  
gegenüber Dialkyldichalkogeniden

Aufgrund der NMR-Daten handelt es sich bei den Reaktionsprodukten um  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{EEt})_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{GeEEt}]_2$ . Im Gegensatz dazu konnte bei der Reaktion von **7** mit  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  nur  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{TeEt})_2$  **12** als einziges Reaktionsprodukt beobachtet werden.

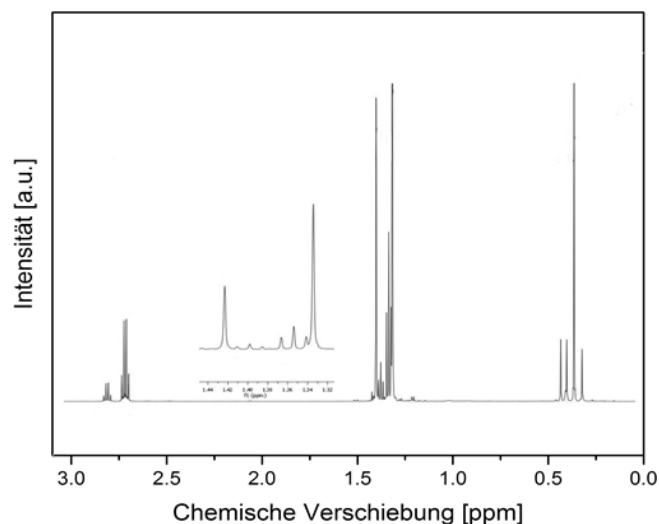


Abb. 7.11.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus **9** und **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit zwei Signalsätzen.

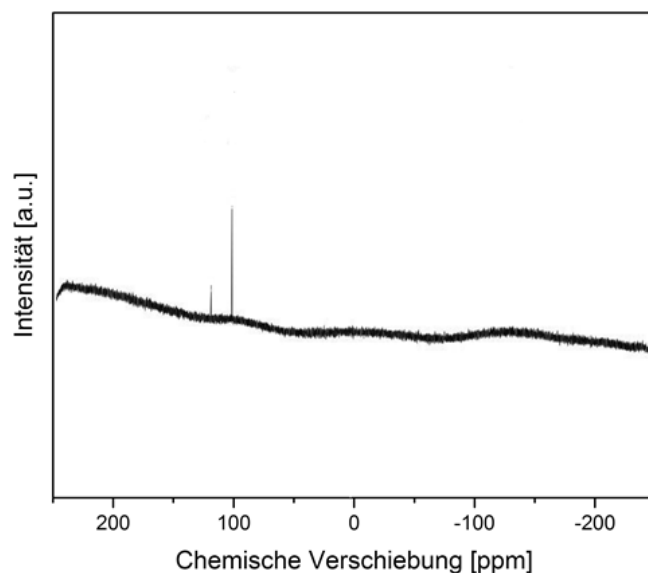


Abb. 7.12.:  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus **9** und **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit zwei Signalsätzen.

Die Zusammensetzung des Produktgemisches, also das Verhältnis zwischen  $\text{Ge}^{+\text{III}}$  und  $\text{Ge}^{+\text{IV}}$ -Spezies, bei der Reaktion des Germylens **7** mit  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) ist abhängig von den Reaktionstemperatur und dem molaren Verhältnis der eingesetzten Edukte.

Während bei 70 °C die Germane **10** und **11** in einer äquimolaren Reaktion quantitativ gebildet werden, werden bei -30 °C die Digermene **8** und **9** in einer Ausbeute von 36 % bzw. 25 % zusammen mit den entsprechenden Germanen gebildet, wenn ein 2:1 Eduktgemisch eingesetzt wurde.

Um auszuschließen, dass **8** ein Reaktionsintermediat für die Bildung von **10** ist, wurde versucht, **8** bei 70 °C mit Et<sub>2</sub>S<sub>2</sub> umzusetzen, jedoch konnte nach 1 h keine Reaktion festgestellt werden. Wird eine Lösung von **8** auf 100 °C erhitzt, disproportioniert **8** unter Bildung von **10** und **7** irreversibel.

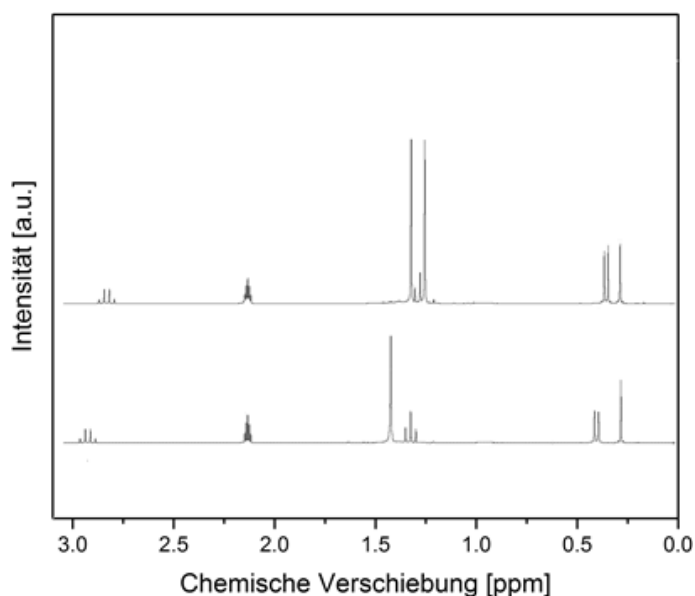


Abb. 7.13.: *in-situ*-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** vor (A) und nach 3 Tagen (B) bei 100 °C.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **8-11** wurden durch Lagerung einer Hexanlösung bei -30 °C für 12 h erhalten. Alle Versuche, Kristalle von **12** zu wachsen, schlugen fehl, es konnte nur das Zersetzungsprodukt **13** in Form von dunkelroten Kristallen aus C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> nach Lagerung bei Raumtemperatur für 72 h isoliert werden. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des SiN<sub>2</sub>Ge-Rings in **8-11** sind nahezu identisch mit denen in **7**. Die Ge-E-Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (S 2.24 Å; Se 2.37 Å) sowie mit experimentell bestimmten Werten für Ge-E-Einfachbindungen, aber länger als Ge=E-Doppelbindung (berechnet: S 2.05 Å; Se 2.18 Å). Die Ge-Se Bindungslänge in der vergleichbaren Verbindung [MeC(NCy)<sub>2</sub>]Ge(SePh)<sub>2</sub> (2.3522(5), 2.4009(5) Å) sind etwas länger. Die Ge-Ge-Bindungslängen (2.4727(6), 2.4921(5) Å) sind vergleichbar mit Befunden für andere Digermene.

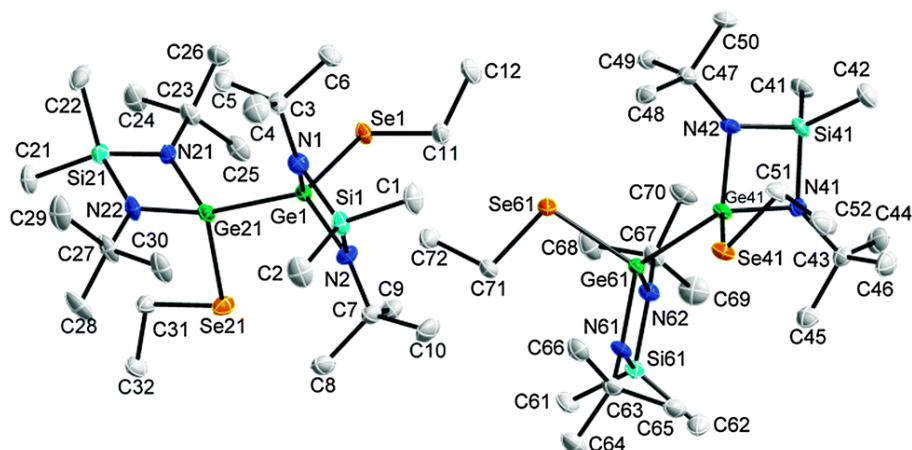


Abb. 7.14.: Festkörperstruktur von **9**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

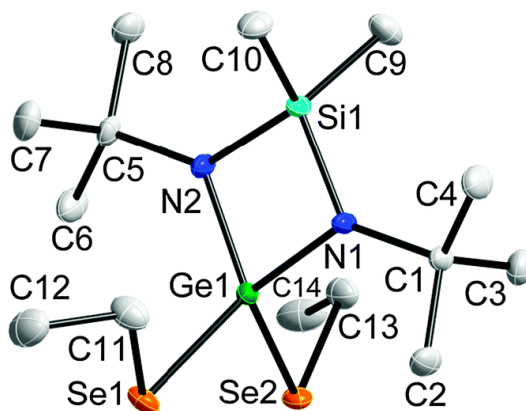


Abb. 7.15.: Festkörperstruktur von **11**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Tab. 7.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

NMR-Kern	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Ge(1)-N(1)	1.8574(13)	1.8400(7)	1.8444(19)	1.855(3)	1.846(3)
Ge(1)-N(2)	1.8584(13)	1.8410(7)	1.8411(18)	1.845(4)	1.851(3)
Ge(1)-E(1)	—	2.2072(2)	2.3355(4)	2.2271(13)	2.3700(5)
Ge(1)-E(2)	—	2.2070(2)	2.3371(4)	—	—
Ge(1)-Ge(2)	—	—	—	2.4727(6)	2.4921(5)
N(1)-Ge(1)-N(2)	81.33(6)	82.93(3)	82.74(8)	—	—
E(1)-Ge(1)-E(2)	—	101.15(1)	102.05(2)	82.05(16)	81.75(13)
N(1)-Si(1)-N(2)	88.82(6)	88.70(3)	88.80(9)	88.69(17)	88.40(14)





## 8. Zusammenfassung und Ausblick

### 8.1. Teil I: Gasphasenabscheidung

Der *single-source*-Precursor  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  konnte erfolgreich in einem MOCVD-Prozess zur Herstellung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Si(100)-Substraten genutzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum stöchiometrischer Filme schon bei einer Substrattemperatur von 200 °C möglich ist. Oberhalb von 220 °C wurde aufgrund der besonderen thermischen Zerfallscharakteristik die zusätzliche Bildung von elementarem Antimon beobachtet. Die Materialfilme wurden mittels REM, EDX, XRD und SAES charakterisiert. Zusätzlich konnte orts aufgelöst der Seebeckkoeffizient für einen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Film bestimmt werden. Der hohe Seebeckkoeffizient von  $160 \mu\text{VK}^{-1}$  konnte auf eine niedrige Defektkonzentration zurückgeführt werden.

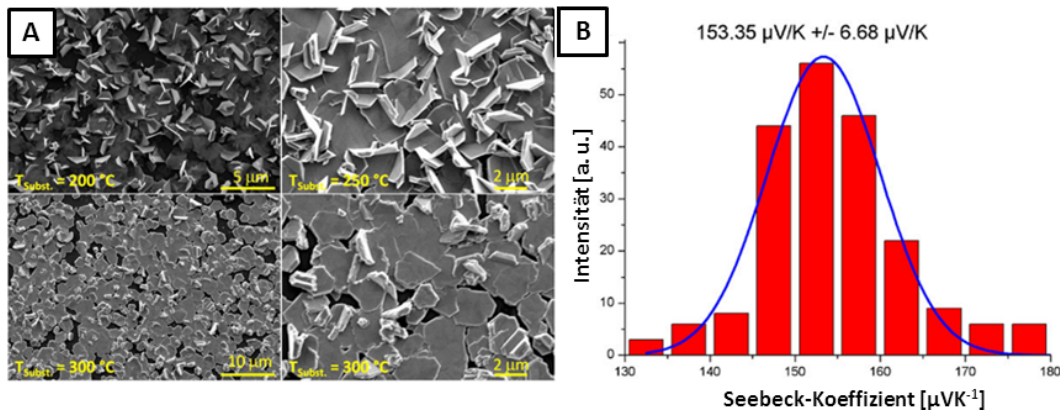


Abb. 8.1.: REM-Aufnahmen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten hergestellt mit dem SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  (A); Messung des Seebeck-Koeffizienten einer  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht (B).

Die Verbindung  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$  konnte ebenfalls erfolgreich in einem MOCVD-Prozess eingesetzt werden und zur Herstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf Si(100)-Substraten genutzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum von geschlossenen, stöchiometrischen Filmen ab einer Substrattemperatur von 235 °C möglich ist. Während bei niedrigeren Substrattemperaturen nur vereinzelte hexagonale Kristallite abgeschieden wurden, kommt es bei höheren Temperaturen zur Bildung der bismutreichen Phase  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Die Filme wurde mit REM, EDX und XPS charakterisiert. Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass die Filme eine ausgeprägt (105)-Textur aufweisen.

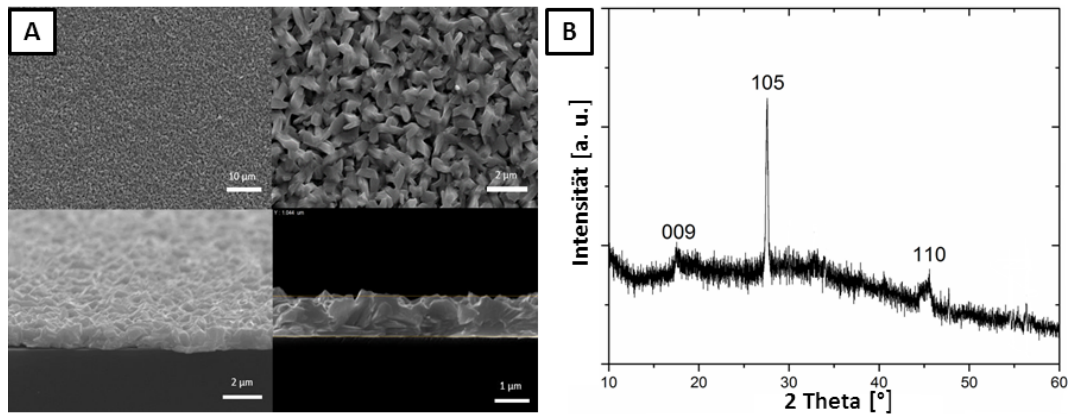


Abb. 8.2.: REM-Aufnahmen (A) und XRD (B) einer  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Schicht hergestellt mit dem SSP  $\text{Et}_2\text{BiTeEt}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass  ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$  ein geeigneter Galliumprecursor ist und sowohl das gold- als auch das selbstkatalysierte Wachstum von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten oberhalb einer Substrattemperatur von 450 °C auf Si(100)-Substraten ermöglicht. Die Nanodrähte wurden mittels REM, EDX, XRD und TEM charakterisiert. Für die Au-katalysiert gewachsenen Drähte wurde ein vom klassischen VLS-Mechanismus abweichender Wachstumsmodus gefunden, der möglicherweise das Wachstum von hochkristallinen  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Photolumineszenzspektren der goldkatalysierten Drähte zeigen eine ausgeprägte Photolumineszenz sowohl im sichtbaren Bereich mit blauen (430 nm) und grünen (521 nm) Emissionspeaks als auch im UV-Bereich.

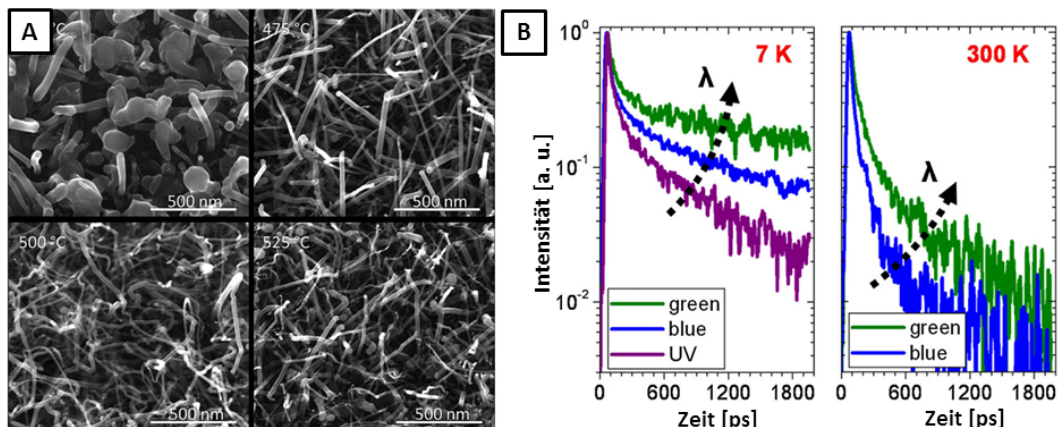


Abb. 8.3.: REM-Aufnahmen (A) und Photolumineszenzspektren (B) der MOCVD-gewachsenen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähte.

In einem *multiple-source*-Ansatz konnte unter dem Einsatz der metallorganischen Precursoren  ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Et}_3\text{Bi}$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  bei 400 °C epitaktische  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Schichten

auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten in einem MOCVD-Prozess gewachsen werden. Die Schichten wurden mittels REM, EDX, AES, XPS und XRD charakterisiert. Die elektrischen Transporteigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von dem Bismutgehalt wurden bestimmt, wobei eine ausgeprägte Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität von der chemischen Zusammensetzung festgestellt wurde. Die Bandstruktur einer unsubstituierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht wurde mittels ARPES bestimmt und ein topologischer Oberflächenzustand erstmalig für MOCVD-gewachsene  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filme nachgewiesen.

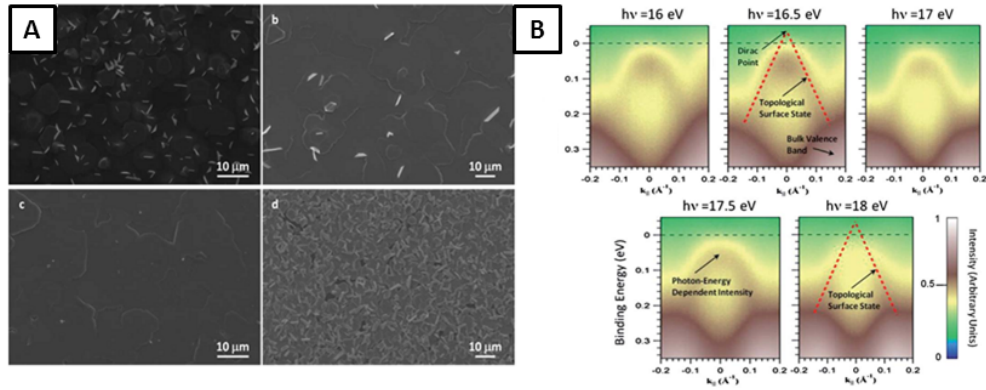


Abb. 8.4.: REM-Aufnahmen (A) und ARPES-Spektren (B) verschiedener MOCVD-gewachsener  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Neben den MOCVD-Prozessen konnte auch ein HWE-Prozess ausgehend von kommerziellem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver für das Wachstum von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmen mit einer niedrigen Oberflächenrauigkeit auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten entwickelt werden. Der HWE-Prozess stellt damit eine einfache und schnelle Alternative zu den etablierten MOCVD-Prozessen dar. Das Schichtwachstum wurde auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen untersucht, die resultierenden Schichten wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie und chemischen Zusammensetzung mittels REM, EDX und XRD untersucht.

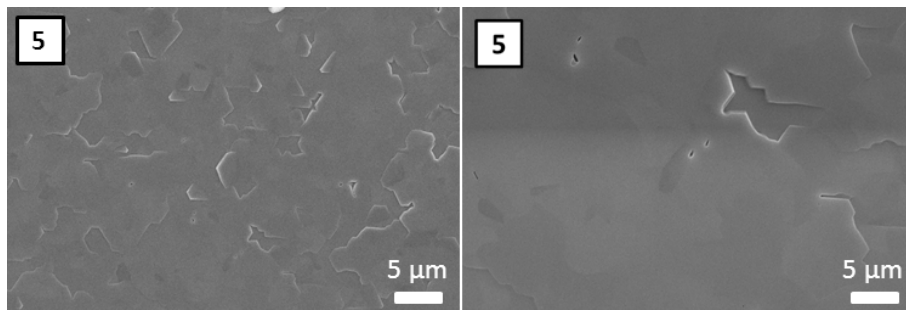


Abb. 8.5.: REM-Aufnahmen von HWE-gewachsenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten bei verschiedenen Vergrößerungen.

## 8.2. Teil II: Nanopartikelsynthese

Der *single-source*-Precursor  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{OAc})_2]$  **1** konnte erfolgreich in einer Thermolysereaktion in Octadecen bei 245 °C mit anschließender Kalzinierung zur Synthese nahezu phasenreiner  $\text{BiFeO}_3$ -Partikeln genutzt werden. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass die Thermolyse der verwandten Verbindung  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{O}_2(^t\text{Bu})_2)]$  **2** nur eine Mischung verschiedener Bismutoxide liefert, was die Bedeutung der molekularen Struktur der Precursoren für die Materialsynthese unterstreicht. Die chemische Zusammensetzung, Morphologie und Phase wurden mittels TEM, EDX und XRD untersucht. Eine detaillierte Analyse des synthetisierten Bismutferrits mittels XRD sowie  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopie zeigen die Anwesenheit von Verunreinigungen mit den bismutreichen Phasen  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Die optischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes wurden durch FTIR- und UV-VIS-Untersuchungen bestimmt. Die magnetischen Eigenschaften wurden mit SQUID-Manganometrie untersucht.

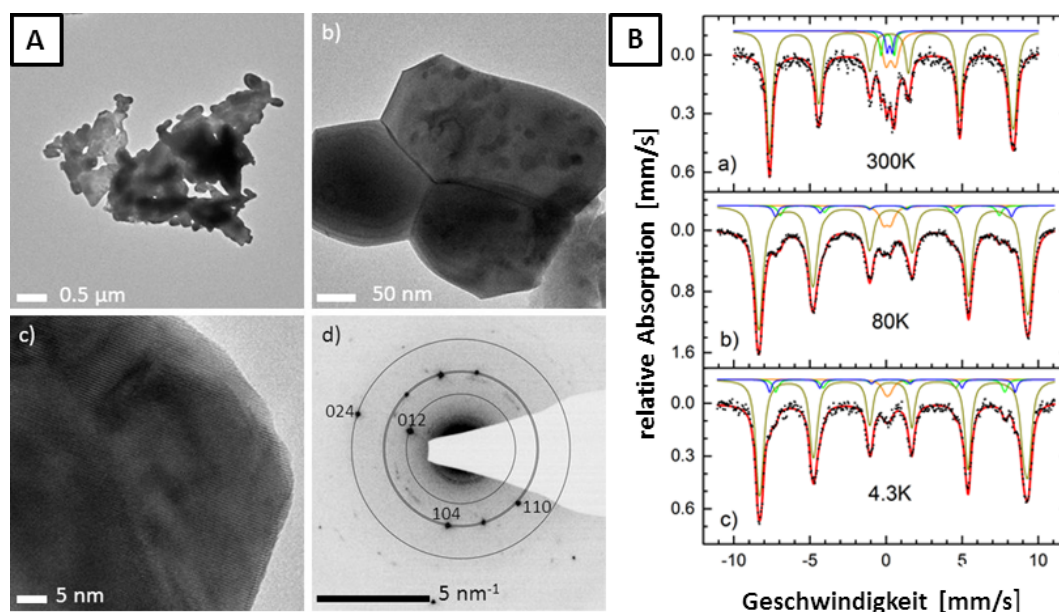


Abb. 8.6.: TEM-Aufnahmen (A) und Mössbauerspektren (B) der nasschemisch hergestellten BFO-Partikel.

Durch die thermische Zersetzung von Metallacetylacetonaten in Oleylamin bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C konnten sub-10 nm  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel sowie die kationensubstituierten Spinelle  $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}^1\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}^1 = \text{Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$ ) und  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x^2\text{O}_4$  ( $\text{M}^2 = \text{V}$ ) hergestellt werden. Die synthetisierten Partikel wurden mittels EDX, TEM und  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopie charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Substitution mit Übergangsmetallen eine wesentliche Aktivitätsstei-



gerung der Spinelle als Elektrokatalysatoren in der Sauerstoffentwicklungsreaktion OER zur Folge hat.

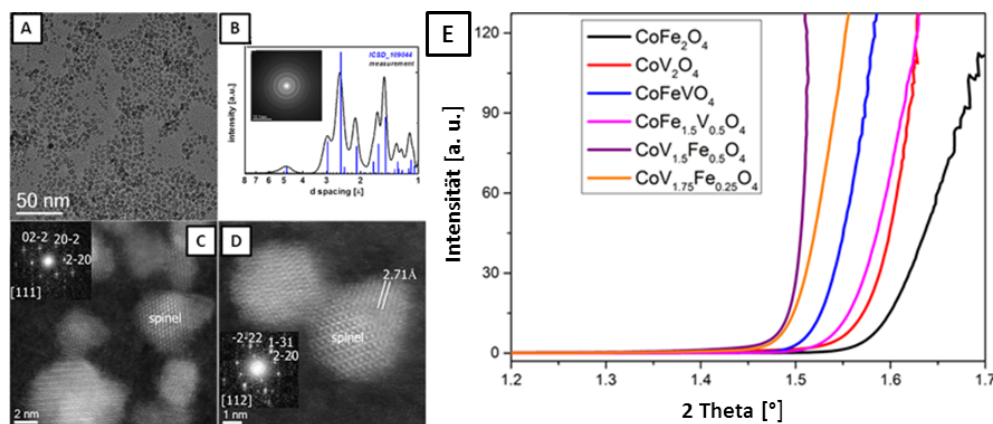


Abb. 8.7.: TEM-Aufnahmen (A) und OER-Aktivitätsmessungen (E) substituierter sub-10 nm CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel.

Durch die *hot-injection* einer Schwefellösung in Oleylamin bei 250 °C konnten *in-situ* hergestellte 5 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel innerhalb weniger Minuten gezielt in den Thiospinell Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> überführt werden. Durch temperatur- und zeitaufgelöste XRD-Studien konnte gezeigt werden, dass sich die metastabilen Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Partikel durch weitere Schwefelaufnahme bei höheren Temperaturen und verlängerten Reaktionszeiten in das stabilere FeS<sub>2</sub> umwandelt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Substitution des Spinellgitters mit den Übergangsmetallen Mn, Co, Ni und Cu großen Einfluss auf die Sulfidierungsreaktion hat und in allen Fällen nicht zu der Bildung eines Thiospinells führt.

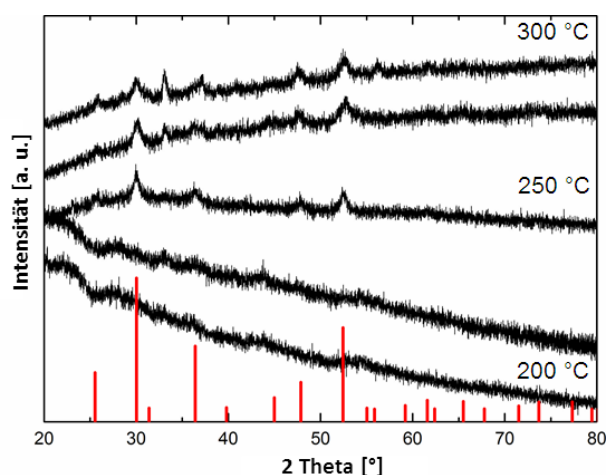


Abb. 8.8.: Röntgendiffraktogramme der aufgereinigten Sulfidierungsprodukte.

### 8.3. Teil III: Molekülchemie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch das Reaktionsverhalten der Bis[bis(trimethylsilyl)-amido]germylene und -stannylene  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  gegenüber den Diethyldichalkogeniden  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) untersucht. Bei diesen Reaktionen konnte die Bildung der Bis(ethylchalkogenato)germane  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Ge}(\text{EEt})_2$  [ $\text{E} = \text{S}$  (**1**),  $\text{Se}$  (**2**),  $\text{Te}$  (**3**)] und -stannane  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Sn}(\text{EEt})_2$  [ $\text{E} = \text{S}$  (**4**),  $\text{Se}$  (**5**),  $\text{Te}$  (**6**)] beobachtet werden. Im Gegensatz dazu kam es bei der Reaktion des zyklischen Germylens  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}$  mit den Diethyldichalkogeniden  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) zu einem Produktgemisch bestehend aus den Bis(alkylchalkogeno)-germanen

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{EEt})_2$  ( $\text{E} = \text{S}$  **8**,  $\text{Se}$  **9**,  $\text{Te}$  **12**) und dem Digermanen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{EEt})]_2$  ( $\text{E} = \text{S}$  **10**,  $\text{Se}$  **11**). Für die Reaktion der Germylens mit  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  konnte die Bildung des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{TeEt})_2$  **12** spektroskopisch nachgewiesen werden. **12** zerfällt jedoch in die Te-verbrückte Spezies  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{GeTe}]_2$ , die in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden konnte.

Alle Reaktionsprodukte wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert und die Festkörperstrukturen der Verbindungen **1-11** durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt.

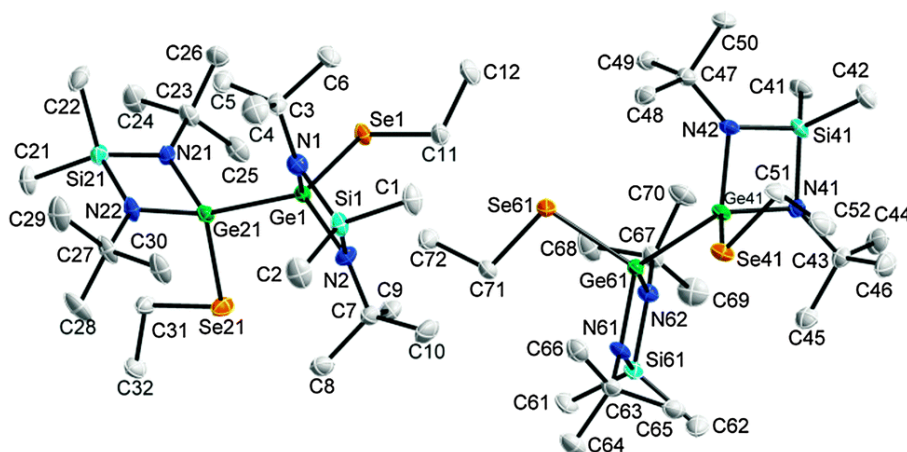


Abb. 8.9.: Festkörperstruktur von **9**. Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

## 9. Methoden

### 9.1. CVD-Reaktoren

Für die Abscheidungsversuche wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene MOCVD-Kaltwandreaktoren verwendet. Die Anlagen lassen sich in drei Baugruppen unterteilen; der Argonversorgung mit dem Precursorbehälter, dem Reaktorraum mit Substratheizer und der Vakuumpumpe. Diese sind in den Abbildungen 9.1 und 9.3 markiert. Die folgende Beschreibung folgt dem Gasfluss innerhalb der Anlage. Die Argonversorgung erfolgt durch Gasflussregler (*MKS Instruments*) mit einem Arbeitsbereich zwischen 0,3 und 100 sccm. Den Gasflussregler sind die Precursorbehälter nachgeschaltet. Dort durchströmt das Argon den flüssigen Precursor und wird so mit diesem gesättigt. Diese Anordnung wird als Bubbler oder seltener als Dampfdrucksättiger bezeichnet. Die Gasströme werden erst kurz vor dem Reaktor vereinigt, um parasitäre Nebenreaktionen zu verhindern. Zudem sind die Zuleitungen resistiv geheizt, um das Kondensieren des Precursors zu verhindern. Eine parallel zum Bubbler geschaltete Metallschleife ermöglicht das Einleiten von unbeladenem Argon in den Reaktor. Unterhalb der Bubbler befinden sich Dewar-Behälter, in denen sich im Betrieb Isopropanol befindet, um die Precursor zu temperieren. Hinter den Reaktorräumen befindet sich eine Kühlfalle und je eine Drehschieberpumpe, die ein Vakuum von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erzeugt.

Bei den verwendeten MOCVD-Reaktoren handelt es sich um Kaltwandreaktoren, es wird also ausschließlich das Substrat geheizt. Durch die geringe beheizte Fläche wird im Vergleich zum komplett beheizten Heißwandreaktor der Precursorverbrauch reduziert, da die Abscheidung nur lokal begrenzt stattfindet. Die Substratheizung ist als Widerstandsheizung ausgelegt.

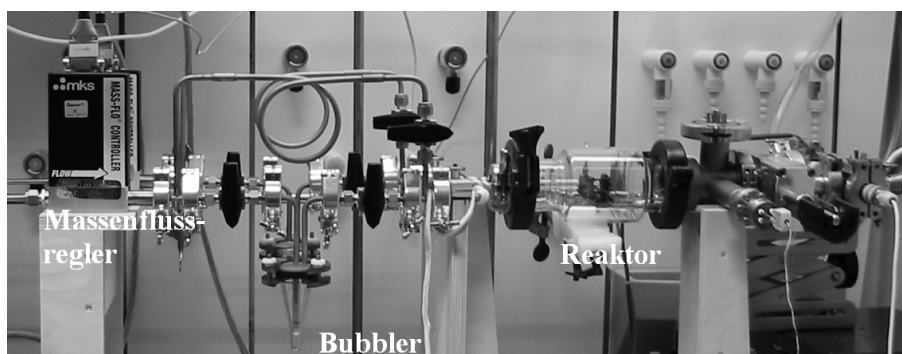


Abb. 9.1.: Kaltwandreaktor für die Herstellung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Dünnschichten.

Zur Synthese der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Materialfilme wurde der MOCVD-Reaktor I verwendet. Die-

ser Reaktor besitzt eine vertikale Ausrichtung des Heizelements zum Gasstrom. Dabei kann der Winkel und der Abstand zum Einleitungsrohr variiert werden. Die Reaktorkammer besteht aus Glas und ist luftgekühlt.

Abbildung 9.2 zeigt den Reaktormantel nach einer Abscheidung mit den Tellurprecursor  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . Die Tellurabscheidungen auf der Glaswand ermöglichen einen Einblick in die Strömungsverhältnisse während einer MOCVD-Abscheidung. Die Position des Substrathalters ist markiert.

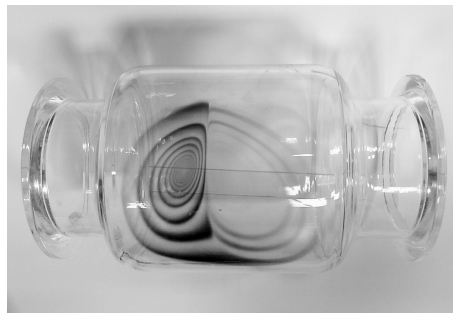


Abb. 9.2.: Tellurabscheidungen auf dem Glasmantel nach einer Abscheidung.

Alle Abscheidungsversuche zur Erzeugung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten wurden im MOCVD-Reaktor **II** durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen horizontalen Reaktor, das heißt, dass die Substrathalterung eine parallele Ausrichtung des Substrates zum Gasfluss ermöglicht. In der Reaktorkammer sind zwei Gasleitelemente aus Glas verbaut, um Abscheidungen innerhalb des Reaktors zu begrenzen (Bild **B**). Aufgrund der verwendeten hohen Substrattemperaturen besitzt dieser Reaktor einen wassergekühlten Mantel.

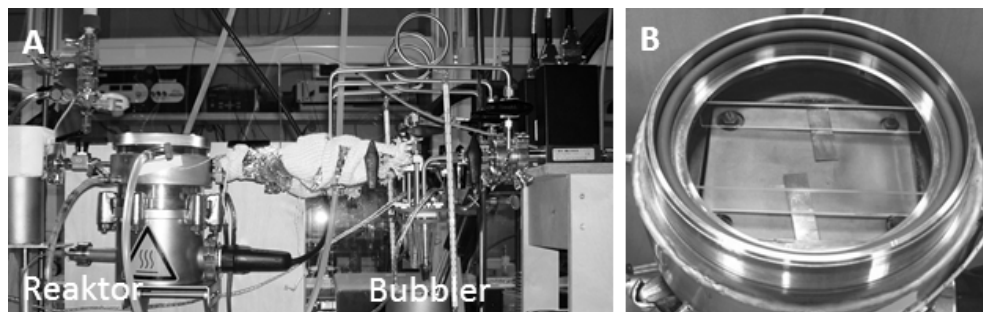


Abb. 9.3.: Kaltwandreaktor für die Herstellung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten.



### 9.1.1. Analytik

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker DMX 300 Spektrometer (300 MHz) aufgenommen.

**DSC-Analysen** wurden mit einer DSC 200 PC *Netzsch* in verschlossenen Aluminiumtiegel durchgeföhrt.

**REM-Aufnahmen und EDX-Analysen** wurden mit einem JSM-6510 (*Joel*) mit Wolframkathode und EDX-Einheit (*Bruker*) und einem Quantax 400 FEG ESEM (*FEI*) mit EDX-Einheit (*EDAX*) durchgeföhrt.

**Pulverdiffraktogramme** wurden auf einem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE (Fa. Bruker) mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Der Detektor ist ein Lynx Eye der Firma Bruker. Zur Auswertung wurde das Programm *DIFFRAC<sup>plus</sup>* Evaluation, Version 15.0.0.0. verwendet.

**TEM-Aufnahmen** wurden mit einem CM300 FEG/UT *Philips* mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen.

**XPS-Messungen** Für XPS-Messungen wurden mit einer Versaprobe IITM (Ulvac-Phi) mit monochromatischer  $\text{Al-K}_\alpha$ -Strahlung mit 1486.6 eV verwendet.

**Mössbauer-Messungen** wurden in Transmissionsgeometrie gemessen. Als  $\gamma$ -Quelle wurde  $^{57}\text{Co}$  in einer Rh-Matrix verwendet. Das Spektrometer wurde auf  $\alpha\text{-Fe}$  kalibriert.

**AFM-Messungen** wurden mit einem Veeco diInnova durchgeföhrt.

**Photolumineszenz.** Ein frequenzverdreifachter Ti:Saphir-Laser ( $\lambda = 266\text{ nm}$ ) mit einer Repitionsrate von 76 MHz und einer Pulslänge von 100 fs wurde zur Anregung verwendet. Zeitintegrierte PL-Spektren wurden unter Verwendung eines HORIBA Jobin Yvon Monochromator (iHR320) mit einer Fokallänge von 320 mm und einer CCD-Kamera (Symphony CCD-1024) aufgenommen. Zeitaufgelöste PL-Spektren wurden mit einem Hamamatsu Streackkamarasystem mit einer zeitlichen Auflösung von 4 ps gemessen.

## 9.2. Elektronenmikroskopie<sup>[1]</sup>

Das Auflösungsvermögen von Mikroskopen steigt mit sinkender Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Elektronenmikroskope verwenden beschleunigte Elektronen, deren Wellenlänge weit unter der des sichtbaren Lichts liegt und ermöglicht so die Darstellung von Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich. Die dazu notwendigen Elektronen werden von einer Glühkathode oder einem Feldemitter im Hochvakuum erzeugt, zu einem Strahl gebündelt, anschließend beschleunigt und von einer Elektronenoptik fokussiert. Grundsätzlich kann zwischen zwei Bauformen, dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), unterschieden werden. In einem REM wird der Elektronenstrahl zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Bei dem Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche werden durch inelastische Stöße der Primärelektronen niederenergetische Sekundärelektronen freigesetzt. Diese Sekundärelektronen können detektiert werden und zur Bildgebung verwendet werden. Dabei wird der Umstand genutzt, dass die Intensität des Sekundärelektronenstroms stark von der Beschaffenheit der Probenoberfläche abhängig ist. Während aufgrund der geringen Austrittstiefe von niederenergetischen Elektronen auf glatten Oberflächen nur wenige Sekundärelektronen emittiert werden, steigt die Emission an Kanten stark an (Kanteneffekt).

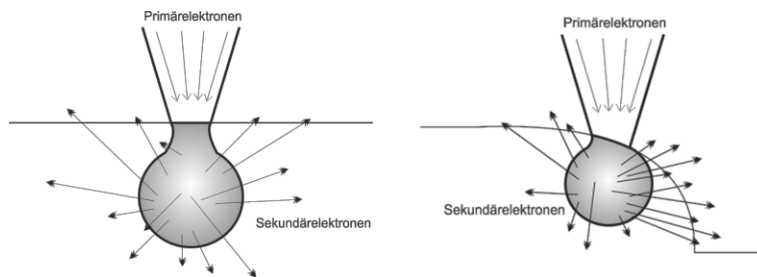


Abb. 9.4.: Schematische Darstellung des Kanteneffekts.<sup>[1]</sup>

In einem TEM wird der Elektronenstrahl mit einer hohen Beschleunigungsspannung durch eine ausreichend dünne Probe geleitet. Der Aufbau eines TEMs ähnelt dem eines REMs, die Beschleunigungsspannung ist jedoch deutlich höher (bis zu 300 kV). Der Elektronenstrahl wird nicht auf die Probe fokussiert, vielmehr wird eine gleichmäßige Ausleuchtung der Probe angestrebt. Elektronen, die während des Durchgangs durch die Probe nicht gestreut wurden, werden durch ein Linsensystem fokussiert und zur Bildgebung verwendet. Der Kontrast in TEM-Aufnahmen entsteht durch die Abhängigkeit der Elektronenstreuung von der Ordnungszahl der Elemente in der Probe.

### 9.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermöglicht es, in Kombination mit der Elektronenmikroskopie, die Elementarzusammensetzung einer Probe orts aufgelöst und nicht-destruktiv zu bestimmen. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen des Elektronenmikroskops mit den oberflächennahen Atomen der Probe kommt es neben der Bildung von Sekundär- und Rückstreuелеktronen, die zur Bildgebung verwendet werden können, auch zur Bildung von *Auger*-Elektronen und Röntgenstrahlung. Diese Prozesse finden in einer tropfenförmigen Zone, deren Ausdehnung von der Energie der Primärelektronen abhängt, statt. Zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse kann das vereinfachte Schalenmodell des Atoms verwendet werden. Ein energiereiches Primärelektron ist in der Lage, durch einen unelastischen Stoß ein Elektron aus einer kernnahen Schale herauszuschlagen. Die dabei freigewordene Lücke wird durch ein Elektron aus einer entfernteren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in der Form eines Röntgenquants emittiert.

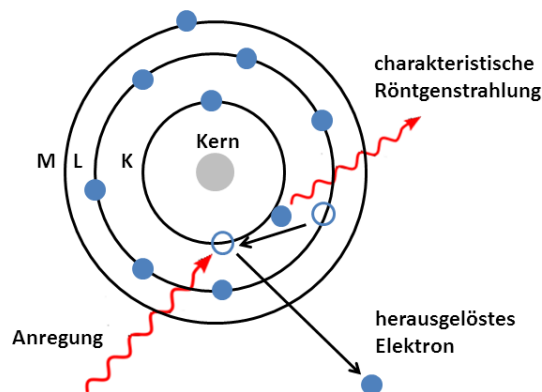


Abb. 9.5.: Schematische Darstellung des EDX-Prozesses.

Die Energie der emittierten Röntgenquanten kann mit Halbleiterdetektoren bestimmt werden und ist charakteristisch für bestimmte Übergänge im Schalenmodell und kann einzelnen Elementen zugeordnet werden. Neben der qualitativen Bestimmung der Probenzusammensetzung ist eine quantitative Analyse möglich.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist besonders zur Analyse von Elementen mit hoher Ordnungszahl geeignet, da mit absteigender Ordnungszahl die Bildung von *Auger*-Elektronen als Konkurrenzprozess zur Röntgenemission deutlich an Bedeutung gewinnt. Zur Bildung von *Auger*-Elektronen kommt es, wenn der infolge der Elektronenstoßionisation gebildete Lochzustand strahlungsfrei zerfällt und die überschüssige Energie auf ein Elektron der äußeren Schalen übertragen wird.

## 9.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine sehr oberflächensensitive, nicht-destruktive Methode zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse von Probenoberflächen. Des Weiteren erlaubt diese Methode die Bestimmung der Oxidationsstufe und liefert Information über die Bindungssituation der Atome. Die Probenoberfläche wird zunächst mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die auftreffende Röntgenstrahlung wird von den Rumpfelektronen der oberflächennahen Atome absorbiert. Diese Rumpfelektronen werden als Photoelektronen emittiert, wenn die Energie der Röntgenstrahlung  $E_1$  größer als die Bindungsenergie der Elektronen  $E_{Bin}$  ist. Dieser Vorgang wird als äußerer Photoeffekt bezeichnet. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen  $E_{kin}$  ergibt sich aus Gleichung 9.2 Dabei ist  $h\nu$  die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung und  $\phi$  die Arbeitsfunktion des Spektrometers.

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \phi \quad (9.1)$$

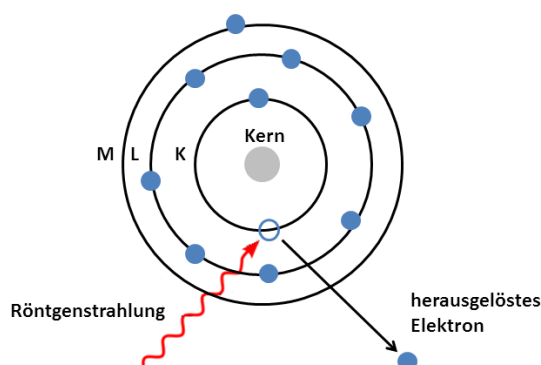


Abb. 9.6.: Schematische Darstellung des XPS-Prozesses.

Die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung haben dabei Einfluss auf die genaue Lage von  $E_{Bin}$ . Nach der Emission eines Photoelektrons kann der angeregte Zustand strahlungsfrei zerfallen, in dem die freigewordene Lücke durch ein schwächer gebundenes Elektron aufgefüllt und die Energiedifferenz auf ein Elektron der äußeren Hülle übertragen wird, das wiederum als Augerelektron emittiert wird. Da die kinetische Energie von Augerelektronen nicht von der Anregungsenergie abhängt, können sie durch Wechsel der Anregungsquelle von Photoelektronen unterschieden werden. Während Röntgenstrahlung mehrere Mikrometer in die Probenoberfläche eindringen kann, verlieren die emittierten Elektronen durch inelastische Stöße schnell Energie. Die Informationstiefe beträgt bei XPS-Messungen nur etwa 10 nm, also nur wenige Atomlagen.

## 9.5. Röntgendiffraktometrie<sup>[2][3]</sup>

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Analyse von (teil-)kristallinen Materialien. Sie ermöglicht die quantitative und qualitative Phasenanalyse, die Bestimmung von Gitterparametern, sowie die Bestimmung von Textur, Korngröße und Stress. Die Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlung ist vergleichbar mit Atomabständen innerhalb kristalliner Feststoffe. Daher kann es beim Auftreffen von Röntgenstrahlung auf Kristalle unter bestimmten Voraussetzungen zur Beugung der Röntgenstrahlung an den periodisch angeordneten Atomen des Kristalls kommen. Dabei kann es zu Interferenzphänomenen durch die parallel zueinander liegenden Gitterebenen kommen. Während konstruktive Interferenz zu einem Intensitätsmaximum führt, verursacht die destruktive Interferenz ein Intensitätsminimum. Die Röntgenbeugung basiert auf dem Bragg-Gleichung.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (9.2)$$

Dabei ist  $\Theta$  der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge  $\lambda$  und  $d$  der Netzebenenabstand.

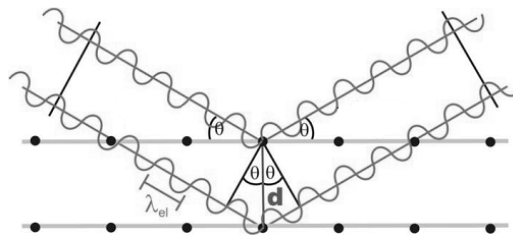


Abb. 9.7.: Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen.<sup>[2]</sup>

In der Praxis wird für XRD-Messungen monochromatische Cu- $K_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  verwendet. Um die Röntgenstrahlung zu erzeugen, wird in einer Röntgenröhre ein Elektronenstrahl in einem elektrischen Feld auf eine Kupferanode beschleunigt, der bei dem Auftreffen auf die Anode neben der kontinuierlichen Bremsstrahlung auch die charakteristische Cu- $K_\alpha$ -Strahlung erzeugt.

Das gemessene Röntgendiffraktogramm kann zur Identifizierung bereits bekannter Phasen verwendet werden, indem Reflexpositionen und Intensitätsverteilung mit Datenbanken verglichen werden, oder aber zur Bestimmung der Struktur neuer Phasen.

## 9.6. Mössbauer-Spektroskopie

Die *Mössbauer*-Spektroskopie basiert auf dem 1957 erstmalig beobachteten *Mössbauer*-Effekt, der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen.<sup>[218]</sup> Sie ist eine zerstörungsfreie Analysemethode für Festkörper. Der Einsatz dieser Methode beschränkt sich im Wesentlichen auf die Isotope  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  und  $^{151}\text{Eu}$ .

Zerfällt ein angeregter Atomkern unter Aussendung eines  $\gamma$ -Quants in den Grundzustand, so erfährt dieser aufgrund der Impulserhaltung eine Beschleunigung entgegengesetzt der Emissionsrichtung des  $\gamma$ -Quants. Die Energie dieses Quants ist in Folge dessen um die Rückstoßenergie vermindert. Wenn der angeregte Atomkern jedoch nicht frei beweglich, sondern in einem Festkörper eingebunden ist, wird der Rückstoß vernachlässigbar und das emittierte  $\gamma$ -Quant kann einen weiteren Atomkern anregen. In einem *Mössbauer*-Spektrometer wird der Analyt zwischen einer  $\gamma$ -Strahlungsquelle und einem Detektor platziert. Die Anregung von Analytatomen hat einen Rückgang der am Detektor messbaren Strahlung zur Folge.

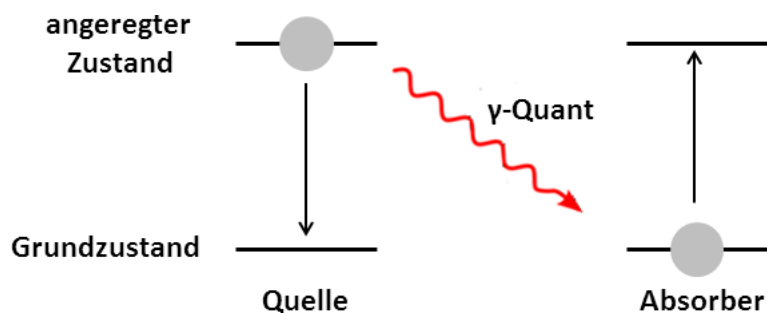


Abb. 9.8.: Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen.

Die chemische Umgebung eines Atoms sowie dessen Oxidationszustand haben einen geringfügigen Einfluss auf die Lage der Kernenergieniveaus und damit auf die Energie, die notwendig ist, um den Kern anzuregen. Da dieser Einfluss nur sehr gering ist, reicht es aus, die  $\gamma$ -Strahlungsquelle mit einer Geschwindigkeit von wenigen mm/s auf den Analyten zu bewegen bzw. von diesem zu entfernen. Aufgrund des Doppler-Effekts kann so die Energie der emittierten  $\gamma$ -Quants minimal variiert werden.

In der Praxis wird besonders häufig das Isotop  $^{57}\text{Fe}$  untersucht. In der  $\gamma$ -Strahlungsquelle wird  $^{57}\text{Co}$  verwendet, das sich durch den Einfang eines Elektrons aus der K-Schale (K-Einfang) in den angeregten Kern  $^{57}\text{Fe}$  umwandelt. Bei dem Übergang in den Grundzustand gibt dieser Kern ein  $\gamma$ -Quant mit der Energie von 14.41 keV ab, das zur Anregung von Eisenatomen in den Analyten verwendet werden kann. Da  $^{57}\text{Fe}$  in nichtangereicherten Proben eine Häufigkeit von ca. 2 % aufweist, sind oft lange Messzeiten notwendig.

## 9.7. Arbeitsmethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden alle Reaktionen unter Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde über ein Molekularsieb (4 Å), über Sicapent ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit Feuchtigkeitsindikator) und zweimal über 60 °C warmen BTS-Katalysator geleitet.

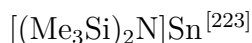
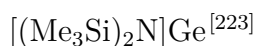
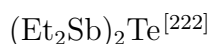
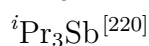
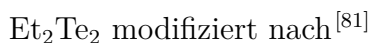
Verwendete Glasgeräte wurden vor Gebrauch bei 140 °C in einem Trockenschrank aufbewahrt. Glasapparaturen wurden heiß zusammengebaut und sorgfältig im Feinvakuum ( $10^{-3}$  mbar) ausgeheizt, um anhaftende Wasserspuren zu entfernen.

Die Lösungsmittel Diethylether, Pentan und Toluol wurden in einer Lösungsmittel-trocknungsanlage (Firma M. Braun) getrocknet und durch Umdrücktechnik oder Spritzen in die Reaktionsgefäße überführt. Feststoffe wurde in einer Glovebox (Firma M. Braun) gelagert und portioniert.

Alle Si-Substrate wurden vor der Verwendung mit einer ethanolischen KOH-Lösung entfettet. Anschließend wurden durch Eintauchen in eine 40 %iger HF-Lösung oxidische Verunreinigungen entfernt.

## 9.8. Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert.



Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben.

Antimon(III)chlorid	CAS 10025-91-9	Fa. Fluka
Bismuth(III)chlorid	CAS 7787-60-2	Fa. Fluka
<i>tert</i> -Butyllithium	CAS 594-19-4	Fa. Acros
Dichlorethan	CAS 107-06-2	Fa. Sigma-Aldrich
Diethyldisulfid	CAS 110-81-6	Fa. Sigma-Aldrich
Dimethyldiselenid	CAS 7101-31-7	Fa. Sigma-Aldrich
Oleylamin	CAS 112-90-3	Fa. Acros
Octadecen	CAS 112-88-9	Fa. Sigma-Aldrich
Eisen(III)acetylacetonat	CAS 14024-18-1	Fa. Sigma-Aldrich
Vanadium(III)acetylacetonat	CAS 13476-99-8	Fa. Sigma-Aldrich
Mangan(II)acetylacetonat	CAS 14024-58-9	Fa. Sigma-Aldrich
Kobalt(II)acetylacetonat	CAS 14024-48-7	Fa. Sigma-Aldrich
Nickel(II)acetylacetonat	CAS 3264-82-2	Fa. Sigma-Aldrich
Kupfer(II)acetylacetonat	CAS 13395-16-9	Fa. Sigma-Aldrich
Zink(II)acetylacetonat	CAS 108503-47-5	Fa. Sigma-Aldrich

## 9.9. Synthesen

### 9.9.1. Synthese von BiFeO<sub>3</sub>-Partikeln

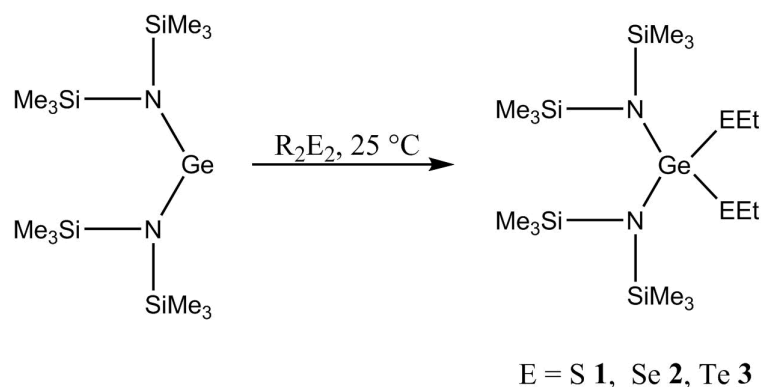
200 mg **1** werden in 10 mL Octadecen in einem verschließbaren Zentrifugengefäß suspendiert. Die orange Suspension wird für 1 h auf 245 °C geheizt. Oberhalb von 200 °C färbt sich die Suspension schwarz. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmasse wird der entstandene schwarze Feststoff abzentrifugiert und dreimal mit Chloroform gewaschen. Der Überstand wird jeweils verworfen. Das getrocknete Produkt wird bei 600 °C für 3 h kalziniert.

### 9.9.2. Synthese von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln

In einem verschließbaren Zentrifugengefäß werden zunächst 0.5 mmol Co(acac)<sub>2</sub> und 1 mmol Fe(acac)<sub>3</sub> vorgelegt und in 6 mL Oleylamin suspendiert. Die rote Suspension wird zunächst bei 110 °C in dem offenen Gefäß gerührt, um flüchtige Bestandteile zu entfernen und die Edukte zu lösen. Im Anschluss wird das Zentrifugengefäß verschlossen und die rote Lösung für 1 h auf 250 °C geheizt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmasse wird der entstandene schwarze Feststoff abzentrifugiert und dreimal mit einer Mischung aus Chloroform und Ethanol (1:1) gewaschen.



## 9.9.3. Allgemeine Synthesevorschrift für 1-6

Abb. 9.9.: Synthese von **1-6**.

In einem 50 ml-Schlenkkolben wird eine Lösung von 0.5 mmol  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) in 20 mL Hexan vorgelegt. Unter starkem Rühren werden 0.5 mmol des Diethylchalkogenids  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) zugegeben. Die Lösung wird 1 h gerührt, im Anschluss im Vakuum auf 5 mL eingeeengt und für 12 h bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Reaktionsprodukte können in der Form schwach gelber oder farbloser Kristalle erhalten werden.

## Analytik

**1**  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{SEt})_2$ 

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.25 g (96 %), Schmelzpunkt =  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{Si}_4\text{S}_2$  (515.65 g/mol): berechnet C 37.27, H 8.99, N 5.43 %; gefunden C 37.20, H 8.81, N 5.11 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.47$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.20 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.77 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.57$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 17.18 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 24.74 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

IR:  $\nu = 2961, 1249, 1093, 1017, 839, 801, 761, 668, 622, 424\text{ cm}^{-1}$ .

**2**  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{SeEt})_2$ 

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.28 g (93 %), Schmelzpunkt =  $197\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{Si}_4\text{Se}_2$  (605.45 g/mol): berechnet C 31.53, H 7.61, N 6.40 %; gefunden C 32.10, H 7.66, N 4.43 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.49$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.29 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.77 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.7$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 17.0 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 19.9 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].  
**IR:**  $\nu = 2959, 1249, 1224, 1017, 838, 798, 759, 734, 670, 621, 415 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{TeEt})_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.32 g (90 %), Schmelzpunkt = 153 °C .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{Si}_4\text{Te}_2$  (706.73 g/mol): berechnet C 27.19, H 6.56, N 3.96 %; gefunden C 28.08, H 6.75, N 4.57 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.50$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.45 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.71 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 4.1$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 7.0 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 17.7 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].  
**IR:**  $\nu = 2961, 1246, 1186, 1028, 794, 721, 687, 667, 549, 506, 414 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{SEt})_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.26 g (95 %), Schmelzpunkt = 182 °C .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{Si}_4\text{S}_2$  (561.73 g/mol): berechnet C 34.21, H 8.25, N 4.99 %; gefunden C 33.70, H 8.51, N 5.17 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.42$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.23 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.82 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.2$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 18.7 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 23.4 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].  
**IR:**  $\nu = 2961, 1249, 1017, 839, 766, 668, 620, 505, 422 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{SeEt})_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.31 g (95 %), Schmelzpunkt = 175 °C .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{Si}_4\text{Se}_2$  (655.53 g/mol): berechnet C 29.32, H 7.73, N 4.20 %; gefunden C 29.51, H 7.73, N 4.27 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.48$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.31 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.83 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.5$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 17.3 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 18.4 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].  
**IR:**  $\nu = 2960, 1249, 1017, 798, 723, 670, 508, 420 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{TeEt})_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.35 g (92 %), Schmelzpunkt = 163 °C .  $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{Si}_4\text{Te}_2$  (752.82 g/mol): berechnet C 34.21, H 8.25, N 4.99 %; gefunden C 33.88, H 8.55, N 5.24 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.45$  [s, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.46 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 2.76 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -0.6$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 6.8 [ $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 19.0 [ $\text{S}-\text{CH}_2$ ].

IR:  $\nu = 2961, 1246, 1150, 780, 721, 687, 553, 515, 414 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 9.9.4. Allgemeine Synthesevorschrift für 8-11

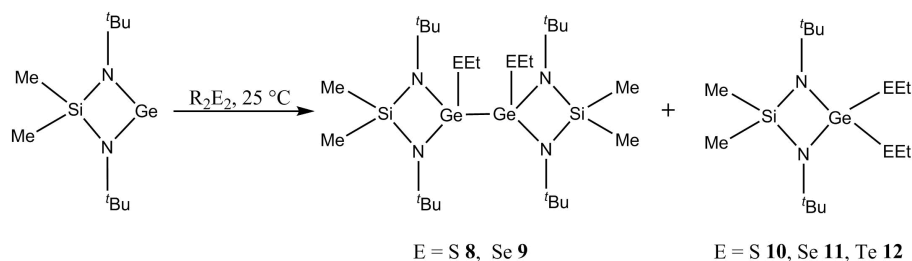


Abb. 9.10.: Synthese von **8-11**.

In einem 50 ml-Schlenkkolben wird eine Lösung von 0.7 mmol  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}$  in 20 mL Hexan vorgelegt. Unter starkem Rühren werden 0.7 mmol des Diethyldichalkogenids  $\text{Et}_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) zugegeben. Die Lösung wird 1 h gerührt, im Anschluss im Vakuum auf 5 mL eingeeengt und für 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Die Reaktionsprodukte können in der Form schwach gelber oder farbloser Kristalle durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.

#### Analytik

##### 8 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{SEt})]_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.044 g (36 %), Schmelzpunkt =  $48^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{GeN}_2\text{Si}_2\text{S}_2$  (668.31 g/mol): berechnet C 43.13, H 8.75, N 8.38, S 9.59 %; gefunden C 42.30, H 8.75, N 6.88, S 10.3 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.38$  [s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.41 [s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.28 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ], 1.42 [s, 36H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.86 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{S--CH}_2$ ].

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 5.6$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.1 [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 15.5 [ $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ], 22.7 [ $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ], 33.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 51.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

IR:  $\nu = 2959, 1358, 1208, 1053, 853, 817, 790, 768, 477, 417 \text{ cm}^{-1}$ .

##### 9 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{SeEt})]_2$

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.04 g (36 %)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.38$  [s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.41 [s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.35 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ], 1.42 [s, 36H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.89 [s,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$

Hz, 4 H, Se-CH<sub>2</sub>].

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 6.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 16.7 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 17.5 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 34.8 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.0 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ppm.

**IR:**  $\nu$  = 2961, 1359, 1208, 1052, 854, 817, 794, 769, 479 cm<sup>-1</sup>.

### 10 Me<sub>2</sub>Si(N<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SET)<sub>2</sub>

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.26 g (96 %), Schmelzpunkt = 85 °C . C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>GeSiS<sub>2</sub> (395.27 g/mol): berechnet C 42.54, H 8.67, N 7.09, S 16.22 %; gefunden C 42.80, H 8.56, N 6.45, S 14.5 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.34 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.24 [t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1.31 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.80 [s, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4 H, S-CH<sub>2</sub>].

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 5.5 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 17.5 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 22.7 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 33.6 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.8 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**IR:**  $\nu$  = 2960, 1358, 1257, 1210, 1052, 854, 816, 773, 652, 555, 479, 416 cm<sup>-1</sup>.

### 11 Me<sub>2</sub>Si(N<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SeEt)<sub>2</sub>

Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.33g (92 %), Schmelzpunkt = 80 °C . C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>GeSiSe<sub>2</sub> (489.07 g/mol): berechnet C 34.38, H 7.01, N 5.73 %; gefunden C 34.71, H 7.01, N 5.33 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.34 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.38 [t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1.42 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.89 [s, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4 H, Se-CH<sub>2</sub>].

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 6.0 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 16.7 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 17.5 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 34.8 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.8 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**IR:**  $\nu$  = 2959, 1359, 1052, 852, 816, 791, 768, 554, 477 cm<sup>-1</sup>.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **1995**.
- [2] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, **2003**.
- [3] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [4] M. S. Faber, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7(11), 3519–3542.
- [5] T. J. Seebeck, *Annal. d. Phys.* **1826**, 86(2), 203–216.
- [6] G. R. Schmidt, T. J. Sutliff, L. A. Dudzinski, in *Radioisotopes - Applications in Physical Science*, InTech, Rijeka, **1961**.
- [7] G. Sebald, D. Guyomar, A. Agbossou, *Smart Mater. Struc.* **2009**, 18(12), 125006.
- [8] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95(14), 146802.
- [9] B. A. Bernevig, S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96(10), 106802.
- [10] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-l. Qi, S.-c. Zhang, *Science* **2007**, 318, 766–770.
- [11] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121(46), 8768–8792.
- [12] D. M. Rowe, *No Title*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [13] R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttl, *Phy. Did* **2005**, 4, 10–22.
- [14] G. J. Snyder, S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105–114.
- [15] M. Winkler, X. Liu, U. Schürmann, J. D. König, L. Kienle, W. Bensch, H. Böttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638(15), 2441–2454.
- [16] O. Caha, A. Dubroka, J. Humlíč, V. Holy, H. Steiner, J. Sa, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 2(111), 3365–3373.
- [17] R. J. Mehta, Y. Zhang, H. Zhu, D. S. Parker, M. Belley, D. J. Singh, R. Ramprasad, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4523–4529.

- [18] Z. Stary, J. Horak, M. Stordeur, M. Stölzer, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 29–34.
- [19] P. F. P. Poudeu, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2005**, (21), 2672–2674.
- [20] P. A. Sharma, A. L. L. Sharma, D. L. Medlin, A. M. Morales, N. Yang, M. Barney, J. He, F. Drymiotis, J. Turner, T. M. Tritt, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*(23), 235209.
- [21] J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M.-H. Lee, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*(19), 195203.
- [22] N. H. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, E. V. Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*, Plenum Press, **1969**.
- [23] C. Champness, P. Chiang, P. Parker, *Can. J. Phys.* **1965**, *43*, 653.
- [24] M. Hitchman, K. Jensen, *Chemical Vapor Deposition - Principles and Applications*, Academic Press, San Diego, **1993**.
- [25] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition - Precursors, Processes and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Chambridge, **2009**.
- [26] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [27] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *12*(4), 156–159.
- [28] R. A. Fiscber, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*(3), 141–152.
- [29] C. G. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [30] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, San Diego, **1994**.
- [31] K. W. Kolaskinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**.
- [32] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*(5), 89–90.
- [33] M. Messing, *Dissertation*, Universität Lund, **2009**.
- [34] T. Adachi, *Surf. Sci.* **2002**, *506*, 305–312.

- [35] S. Schulz, M. Schwartz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*(9), 1475–1480.
- [36] Y. Cai, T. L. Wong, S. K. Chan, I. K. Sou, D. S. Su, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*(23), 233107.
- [37] R. E. Algra, M. A. Verheijen, G. G. W. Immink, W. J. P. V. Enkevort, E. Vlieg, E. P. A. M. Bakkers, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1259–1264.
- [38] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, W. H. Chen, R. Larde, E. Cadel, P. Pareige, T. Xu, B. Grandidier, J.-P. Nys, D. Stievenard, M. Moewe, L. C. Chuang, C. Chang-Hasnain, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*(20), 205316.
- [39] V. Bermudez, *Chem. Phys.* **2006**, *323*(2-3), 193–203.
- [40] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*(25), 4166–4168.
- [41] E. Nogales, J. A. Garc  a, B. Me  ndez, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*(3), 033517.
- [42] Y. P. Song, H. Z. Zhang, C. Lin, Y. W. Zhu, G. H. Li, F. H. Yang, D. P. Yu, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*(7), 075304.
- [43] T. Zhou, P. Chen, S. Hu, Y. Yan, W. Pan, H. Li, *Ceram. Int.* **2016**, *42*(5), 6467–6474.
- [44] J. Zhao, W. Zhang, E. Xie, Z. Liu, J. Feng, Z. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, *176*(12), 932–936.
- [45] C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, Y. W. Wang, L. D. Zhang, S. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*(21), 3202–3204.
- [46] S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297-298*, 49–76.
- [47] S. S. Garje, D. J. Eisler, J. S. Ritch, M. Afzaal, P. O. Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3120–3121.
- [48] R. S. Dickson, K. D. Heazle, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 189–197.
- [49] S. L. Benjamin, C. H. de Groot, A. L. Hector, R. Huang, E. Koukharenko, W. Levason, G. Reid, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*(2), 423–430.

- [50] R. Huang, S. L. Benjamin, C. Gurnani, Y. Wang, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, C. H. K. De Groot, *Sci. Rep.* **2016**, *6*(27593), 1–10.
- [51] S. L. Benjamin, C. H. K. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, E. Koukharenko, W. Levason, G. Reid, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*(14), 4865–4869.
- [52] S. Schulz, S. Heimann, J. Friedrich, M. Engenhorst, G. Schierning, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2228–2234.
- [53] S. Heimann, S. Schulz, J. Schaumann, A. Mudring, J. Stötzl, F. Maculewicz, G. Schierning, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*(40), 10375–10380.
- [54] G. Gupta, J. Kim, *Dalton Trans.* **2013**, *42*(23), 8209–8211.
- [55] G. Bendt, A. Weber, S. Heimann, W. Assenmacher, O. Prymak, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(32), 14272–14780.
- [56] H. J. Breunig, H. Jawad, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 257–260.
- [57] J. Chen, T. Sun, D. Sim, H. Peng, H. Wang, S. Fan, H. H. Hng, J. Ma, F. Y. C. Boey, S. Li, M. K. Samani, G. C. K. Chen, X. Chen, T. Wu, Q. Yan, *Chem. Mater.* **2010**, *22*(10), 3086–3092.
- [58] K. Rajasekar, L. Kungumadevi, A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy, *Ionics* **2008**, *14*(1), 69–72.
- [59] A. J. Asche III, E. G. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 289–296.
- [60] S. Heimann, A. Kuczkowski, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *28*, 4858–4864.
- [61] L. M. Goncalves, P. Alpuim, A. G. Rolo, J. H. Correia, *Thin Solid Films* **2011**, *519*(13), 4152–4157.
- [62] B. Lv, S. Hu, W. Li, X. Di, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, Y. Cai, B. Li, Z. Lei, *Int. J. Photoenergy* **2010**, 1–4.
- [63] L. M. Gonçalves, C. Couto, P. Alpuim, D. M. Rowe, J. H. Correia, *Mater. Sci. Forum* **2006**, *514-516*, 156–160.
- [64] S. Zastrow, J. Gooth, T. Boehnert, S. Heiderich, W. Toellner, S. Heimann, S. Schulz, K. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, *28*(3), 035010.



- [65] T. Chen, P. Fan, Z. Zheng, D. Zhang, X. Cai, G. Liang, Z. Cai, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41*(4), 679–683.
- [66] K. Ulutas, D. Deger, S. Yakut, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *417*, 012040.
- [67] M.-Y. Kim, T.-S. Oh, *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*(7), 1176–1181.
- [68] D. Pinesetty, M. Gupta, A. B. Karki, D. P. Young, R. V. Devireddy, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4098–4107.
- [69] N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdin, J. König, H. Böttner, R. Hermann, O. Eibl, *J. Alloys Compd.* **2012**, *521*, 163–173.
- [70] G. Wang, X. Zhu, J. Wen, X. Chen, K. He, L. Wang, X. Ma, Y. Liu, X. Dai, Z. Fang, J. Jia, Q. Xue, *Nano Res.* **2010**, *3*(12), 874–880.
- [71] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O’Quinn, S. Liu, N. El-Masry, M. Lamvik, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*(8), 1104–1108.
- [72] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry, *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 817–821.
- [73] A. Giani, A. Boulouz, A. Foucaran, E. Charles, A. Boyer, *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, *64*, 19–24.
- [74] T. J. Groshens, R. W. Gedridge, C. K. Lowe-Ma, *Chem. Mater.* **1994**, *3*, 727–729.
- [75] A. Mzerd, B. Aboulfarah, D. Sayah, F. Tchelieebou, A. Sackda, A. Boyer, *M. J. Condensed Matter* **1998**, *1*(1), 95–99.
- [76] H. B. Singh, N. Sudha, *Polyhedron* **1996**, *15*(5), 745–763.
- [77] R.-Y. Kim, H.-G. Kim, S.-G. Yoon, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*(8), 083531.
- [78] R.-Y. Kim, H.-G. Kim, K.-W. Park, J.-K. Ahn, S.-G. Yoon, *Chem. Vap. Dep.* **2009**, *15*, 296–299.
- [79] R.-Y. Kim, H.-G. Kim, S.-G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*(10), 102107.
- [80] D. W. Kisker, M. L. Steigerwald, T. Y. Kometani, K. S. Jeffers, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*(23), 1681–1683.
- [81] K. Hamada, H. Morishita, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2006**, *11*(6), 597–607.

- [82] J.-H. Kim, Y.-C. Jung, S.-H. Suh, J.-S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*(11), 3325–3328.
- [83] H. D. Li, Z. Y. Wang, X. Kan, X. Guo, H. T. He, Z. Wang, J. N. Wang, T. L. Wong, N. Wang, M. H. Xie, *New J. Phys* **2010**, *12*(10), 103038.
- [84] N. Bansal, Y. S. Kim, M. Brahlek, E. Edrey, S. Oh, *Phys Rev. Lett.* **2012**, *109*(11), 116804.
- [85] S. Zastrow, J. Gooth, T. Boehnert, S. Heiderich, W. Toellner, S. Heimann, S. Schulz, K. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, *28*(3), 035010.
- [86] L. Plucinski, A. Herdt, S. Fahrendorf, G. Bihlmayer, G. Mussler, S. Döring, J. Kampmeier, F. Matthes, D. E. Buřrgler, D. Grützmacher, S. Blügel, C. M. Schneider, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*(5), 053706.
- [87] C. Pauly, G. Bihlmayer, M. Liebmann, M. Grob, A. Georgi, D. Subramaniam, M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, S. Blügel, O. Rader, M. Morgenstern, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*(23), 235106.
- [88] X. Zhang, Z. Zeng, C. Shen, Z. Zhang, Z. Wang, C. Lin, Z. Hu, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*(2), 024307.
- [89] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O. Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- [90] B. Aboulfarah, D. Sayah, A. Mzerd, A. Giani, A. Boyer, *M. J. Condensed Matter* **2000**, *3*(1), 76–79.
- [91] L.-P. Hu, T.-J. Zhu, Y.-G. Wang, H.-H. Xie, Z.-J. Xu, X.-B. Zhao, *NPG Asia Materials* **2014**, *6*(2), e88.
- [92] A. Kadhim, A. Hmood, H. Abu Hassan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2012**, *15*(5), 549–554.
- [93] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Flms* **1978**, *49*, 3–57.
- [94] S. Charar, J. Tedenac, V. Potin, R. Viennois, O. Laire, C. Fau, B. Liautard, *Phys. Stat. Sol.* **2000**, *669*(182), 669–678.
- [95] Y. Takagaki, B. Jenichen, U. Jahn, M. Ramsteiner, K.-J. Friedland, J. Lähne-mann, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26*(12), 125009.

- [96] Y. Takagaki, U. Jahn, M. Ramsteiner, *Semicond. Sci. Technol.* **2012**, 27(8), 085006.
- [97] Y. Takagaki, A. Papadogianni, O. Bierwagen, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 1(4), 1400007.
- [98] O. G. Karpinskii, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.* **2002**, 38(1), 17–24.
- [99] L. Zhang, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2010**, 81(24), 245119.
- [100] M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorg. Chem.* **2004**, 40(5), 451–460.
- [101] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, A. Kimura, *Phys Rev. Lett.* **2012**, 108(20), 206803.
- [102] A. Chatterjee, K. Biswas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54(19), 5623–5627.
- [103] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 902–904.
- [104] X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 5–9.
- [105] R. Ma, Y. Bando, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 219–222.
- [106] W. Q. Han, F. Ernst, M. Ru, *Solid State Commun.* **2000**, 115, 527–529.
- [107] P.-C. Chang, Z. Fan, W.-Y. Tseng, A. Rajagopal, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87(22), 222102.
- [108] F. Wang, Z. Han, L. Tong, *Physica E* **2005**, 30(1-2), 150–154.
- [109] T. Harwig, F. Kellendonk, *J. Solid State Chem.* **1978**, 24, 255–263.
- [110] L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59(8), 1241–1249.
- [111] L.-W. Chang, J.-W. Yeh, C.-F. Li, M.-W. Huang, H. C. Shih, *Thin Solid Films* **2009**, 518(5), 1434–1438.
- [112] E. Fabbri, a. Haberer, K. Waltar, R. Kötz, T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4(11), 3800–3821.

- [113] X. Zhou, Z. Xia, Z. Tian, Y. Ma, Y. Qu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*(15), 8107–8114.
- [114] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556–577.
- [115] X. Lv, Y. Zhu, H. Jiang, X. Yang, Y. Liu, Y. Su, J. Huang, Y. Yao, C. Li, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(9), 4148–54.
- [116] R. Chen, H.-Y. Wang, J. Miao, H. Yang, B. Liu, *Nano Energy* **2015**, *11*, 333–340.
- [117] A. Kargar, S. Yavuz, T. K. Kim, C.-H. Liu, C. Kuru, C. S. Rustomji, S. Jin, P. R. Bandaru, *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*(32), 17851–6.
- [118] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, R. Yang, *J. Power Sources* **2014**, *250*, 196–203.
- [119] H. W. Bragg, *Nature* **1915**, *95*, 561.
- [120] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2015**.
- [121] T. Ferreira, J. Waerenborgh, M. Mendonça, M. Nunes, F. Costa, *Solid State Sci.* **2003**, *5*(2), 383–392.
- [122] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*(14), 9143–9152.
- [123] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. I. Balcells, F. F. Putris, F. T. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*(6), 734–736.
- [124] W. Haubenreisser, *Phys. Stat. Sol. B* **1961**, *1*(6), 619–635.
- [125] P. Pattekari, Z. Zheng, X. Zhang, T. Levchenko, V. Torchilin, Y. Lvov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*(19), 9014–9019.
- [126] D. H. LaMer, V. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(8), 4847–4854.
- [127] J. van Embden, A. S. R. Chesman, J. J. Jasieniak, *Chem. Mater.* **2015**, *27*(7), 2246–2285.
- [128] J. Polte, *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*(36), 6809–6830.
- [129] G. Catalan, J. F. Scott, *Adv. Mater.* **2009**, *21*(24), 2463–2485.
- [130] J. D. Bucci, B. K. Robertson, W. J. James, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*(3), 187–191.

- [131] F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1990**, *46*(6), 698–702.
- [132] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*(11), 2812–2824.
- [133] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, E. Steichele, P. Fischer, M. Szymanski, A. Niggli, A. Murasik, W. Szczepaniak, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1980**, *13*, 1931–1940.
- [134] P. Fischer, I. Sosnowska, M. Szymanski, G. P. Felcher, J. D. Jorgensen, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1982**, *15*, 4835–4846.
- [135] J. Landers, S. Salamon, M. E. Castillo, D. C. Lupascu, H. Wende, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6061–6065.
- [136] M. M. Vopson, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2014**, *40*, 1–39.
- [137] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16046.
- [138] R. Ramesh, S. N. A., *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 21–29.
- [139] J. Wu, S. Mao, Z.-G. Ye, Z. Xie, L. Zheng, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*(31), 6512–6516.
- [140] J. L. Ortiz-Quinonez, D. Díaz, I. Zumeta-Dube, H. Arriola-Santamaría, I. Betancourt, P. Santiago-jacinto, N. Nava-Etzana, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10306–10317.
- [141] Z. Ali, a. Atta, Y. Abbas, K. Sedeek, a. Adam, E. Abdeltwab, *Thin Solid Films* **2015**, *577*(3), 124–127.
- [142] S. Jong-Han, N. Joong-Hee, C. Jung-Ho, K. Byung-Ik, C. Myoungpyo, C. Duck-Kyun, *J. Korean Phys. Soc.* **2011**, *59*(3), 2308–2312.
- [143] M. Coll, J. Gazquez, I. Fina, Z. Khayat, A. Quindeau, M. Alexe, M. Varela, S. Trolier-McKinstry, X. Obradors, T. Puig, *Chem. Mater.* **2015**, *27*(18), 6322–6328.
- [144] K. L. D. Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, K. Christian, M. Bruns, A. Paesano, D. Andre, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7209–7217.
- [145] G. D. Achenbach, W. J. James, *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *39*, 437.

- [146] M. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A. Caballero, M. Villegas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*(16), 3047–3053.
- [147] S. J. A. Moniz, R. Quesada-Cabrera, C. S. Blackman, J. Tang, P. Southern, P. M. Weaver, C. J. Carmalt, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*(9), 2922–2927.
- [148] R. Schiwon, F. Schax, B. Braun, C. Limberg, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *3*, 1–7.
- [149] G. Bendt, R. Schiwon, S. Salamon, J. Landers, U. Hagemann, C. Limberg, H. Wende, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*(15), 7542–7549.
- [150] B. Karvaly, I. Hevesi, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26a*, 245–249.
- [151] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, *15*, 4835–4846.
- [152] P. Ghosh, B. Saha, G. C. Pariyar, A. Tamang, R. Subba, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*(32), 3618–3621.
- [153] T. Guo, X. Bian, C. Yang, *Physica A* **2015**, *438*, 560–567.
- [154] D. Chen, Q. Tang, X. Li, X. Zhou, *Int. J. Nanomed.* **2012**, *7*, 4973–4982.
- [155] G. Wang, Y. Chang, L. Wang, Z. Wei, J. Kang, L. Sang, X. Dong, G. Chen, H. Wang, M. Qi, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *340*, 57–60.
- [156] A. Jordan, P. Wust, H. Föhlin, W. John, A. Hinz, R. Felix, *Int. J. Hyperthermia* **2009**, *9*(1), 51–68.
- [157] P. Pradhan, J. Giri, F. Rieken, C. Koch, O. Mykhaylyk, M. Döblinger, R. Banerjee, D. Bahadur, C. Plank, *J. Controlled Release* **2010**, *142*(1), 108–121.
- [158] M. Mascolo, Y. Pei, T. Ring, *Materials* **2013**, *6*(12), 5549–5567.
- [159] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, X. Deng, *Procedia Eng.* **2012**, *27*, 632–637.
- [160] O. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, *Superlattices Microstruct.* **2012**, *52*(4), 793–799.
- [161] T. Lu, J. Wang, J. Yin, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Colloids Surf., A* **2013**, *436*, 675–683.
- [162] T. Iwamoto, T. Ishigaki, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *441*, 012034.

- [163] H. Zhang, G. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*(11), 4952–4959.
- [164] W. Zhang, F. Shen, R. Hong, *Particuology* **2011**, *9*(2), 179–186.
- [165] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(31), 8204–8205.
- [166] M. Qi, K. Zhang, S. Li, J. Wu, C. Pham-Huy, X. Diao, D. Xiao, H. He, *New J. Chem.* **2016**, *40*(5), 4480–4491.
- [167] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *123*(8), 12798–12801.
- [168] L. Zhang, J. Wu, H. Liao, Y. Hou, S. Gao, *Chem. Comm.* **2009**, *29*, 4378–80.
- [169] G. Gao, X. Liu, R. Shi, K. Zhou, Y. Shi, R. Ma, E. Takayama-Muromachi, G. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*(7), 2888–2894.
- [170] V. Georgiadou, C. Kokotidou, B. Le Droumaguet, B. Carbonnier, T. Choli-Papadopoulou, C. Dendrinou-Samara, *Dalton Trans.* **2014**, *43*(17), 6377–6388.
- [171] L. Pérez-Mirabet, E. Solano, F. Martínez-Julián, R. Guzmán, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, A. Pomar, R. Yáñez, J. Ros, S. Ricart, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*(3), 966–972.
- [172] P. Chandramohan, M. Srinivasan, S. Velmurugan, S. Narasimhan, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*(1), 89–96.
- [173] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3714–3719.
- [174] T. Wang, D. Gao, J. Zhuo, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, Y. Li, M. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*(36), 11939–11948.
- [175] H. S. Jeon, A. Nugroho, J. Kim, H. Kim, B. K. Min, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*(17), 10587–10592.
- [176] V. Georgiadou, C. Kokotidou, B. Le Droumaguet, B. Carbonnier, T. Choli-Papadopoulou, C. Dendrinou-Samara, *Dalton Trans.* **2014**, *43*(17), 6377–88.
- [177] G. Wu, J. Wang, W. Ding, Y. Nie, L. Li, X. Qi, S. Chen, Z. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*(4), 1340–1344.
- [178] R. Singh, N. Singh, J. Singh, G. Balaji, N. Gajbhiye, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*(6), 701–707.
- [179] R. N. Singh, N. K. Singh, J. P. Singh, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3873–3879.

- [180] R. Singh, J. Singh, B. Lal, A. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*(1), 11–16.
- [181] R. Singh, J. Singh, H. Nguyencong, P. Chartier, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*(10), 1372–1378.
- [182] A. Singh, R. N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*(8), 3243–3248.
- [183] J. Y. C. Chen, J. T. Miller, J. B. Gerken, S. S. Stahl, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*(4), 1382–1386.
- [184] Z. Xu, S.-C. Yan, Z. Shi, Y.-F. Yao, P. Zhou, H.-Y. Wang, Z.-G. Zou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*(20), 12887–12893.
- [185] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135*(2-3), 167–175.
- [186] G. Li, B. Zhang, F. Yu, A. A. Novakova, M. S. Krivenkov, T. Y. Kiseleva, L. Chang, J. Rao, A. O. Polyakov, G. R. Blake, R. A. D. Groot, T. T. M. Palstra, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5821–5829.
- [187] Z. J. Zhang, X. Y. Chen, *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*(1), 339–345.
- [188] A. I. Pankrats, A. M. Vorotynov, V. I. Tugarinov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, G. M. Abramova, G. M. Zeer, K. Ramasamy, A. Gupta, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*(5), 054302.
- [189] A. M. Wilttrout, C. G. Read, E. M. Spencer, R. E. Schaak, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*(1), 221–226.
- [190] C. Levard, E. M. Hotze, B. P. Colman, A. L. Dale, L. Truong, X. Y. Yang, A. J. Bone, G. E. Brown, R. L. Tanguay, R. T. D. Giulio, E. S. Bernhardt, J. N. Meyer, M. R. Wiesner, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 13440–13448.
- [191] Y. Liu, C. Sun, T. Bolin, T. Wu, Y. Liu, M. Sternberg, S. Sun, X.-M. Lin, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4893–4901.
- [192] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*(4), 880–885.
- [193] R. Ma, J. Stegemeier, C. Levard, J. G. Dale, C. W. Noack, T. Yang, E. Brownjr, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1*, 347–357.
- [194] J. H. Beal, P. G. Etchegoin, R. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **2012**, *189*, 57–62.



- [195] J. H. L. Beal, S. Prabakar, N. Gaston, G. B. Teh, P. G. Etchegoin, G. Williams, R. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2011**, *25*, 2514–2517.
- [196] J. W. Thomson, K. Nagashima, P. M. Macdonald, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5036–5041.
- [197] S. Hunger, L. G. Benning, *Geochem. Trans.* **2007**, *8*, 1–20.
- [198] D. J. Vaughan, R. G. Burns, B. V. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1971**, *35*, 365–381.
- [199] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [200] A. Bundhun, P. Ramasami, H. F. S. Iii, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8080–8090.
- [201] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251–277.
- [202] O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*(5–6), 411–427.
- [203] M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*(9), 1237–1238.
- [204] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, A. V. Protchenko, P. G. H. Uiterweerd, *Dalton Trans.* **2009**, *23*, 4578–4585.
- [205] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Tetrahedron* **1992**, *33*(18), 2531–2534.
- [206] M. Bouška, L. Dostál, F. de Proft, A. Ružička, A. Lyčka, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*(2), 455–459.
- [207] M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, A. Lyčka, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, R. Jambor, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*(14), 3478–3482.
- [208] M. Bouška, L. Dostál, A. Ružička, L. Beneš, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*(2), 450–454.
- [209] S. R. Foley, G. P. a. Yap, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2000**, *10*, 1663–1668.
- [210] M. Wager, C. Dietz, M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, R. Jambor, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984.
- [211] R. Jambor, *Organometallics* **2013**, *32*, 239–248.
- [212] P. Šimon, R. Jambor, A. Ružička, L. Dostál, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *740*, 98–103.

- [213] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* **2014**, 50(10), 1189–1191.
- [214] H. Zhang, D. V. Talapin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53(35), 9126–9127.
- [215] J. R. Thompson, I. Y. Ahmet, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2, 1–11.
- [216] W. Chorley, B. Hitchcock, F. Lappert, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 200, 203–209.
- [217] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1982**, 37, 1375.
- [218] R. L. Mössbauer, *Z. Angew. Phys.* **1958**, 151, 124–143.
- [219] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, 9, 5702–5709.
- [220] M. Wieber, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, (Herausgegeben von H. Bitterer), Springer Verlag, Berlin, **1981**.
- [221] J. F. Nelson, F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 935–937.
- [222] S. Heimann, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1, 4909–4915.
- [223] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rividre, *J. C. S. Dalton* **2004**, 537(7), 2004–2009.

---

# A. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AES	Augerelektronenspektroskopie
ALD	Atomlagenabscheidung
At%	Atom-Prozent
Au	Gold
°C	Grad Celsius
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
GaAs	Galliumarsenid
HWE	Heißwandepitaxie
h	Stunde
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MOCVD	metallorganische Gasphasenabscheidung
nm	Nanometer
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop

<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>sccm</b>	Standardkubikzentimeter
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>VLS</b>	Vapor-Liquid-Solid
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie

---

## B. Kristallographischer Anhang

### $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{SEt})_2$ **1**

Tab. B.1.: Kristalldaten für **1**

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{S}_2\text{Si}_4$
M	515.62
Crystal size [mm]	0.624 x 0.357 x 0.161
T [K]	100
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a [Å]	11.4461(11)
b [Å]	16.5414(17)
c [Å]	17.217(3)
$\alpha$ [°]	109.699(5)
$\beta$ [°]	106.400(5)
$\gamma$ [°]	103.347(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	2745.5(6)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.247
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.448
Transmissions	0.90/0.53
F(000)	1104
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ k ≤ 24
$\Theta_{\text{max}}$ [°]	31.132
Reflections collected	72076
Independent reflections	17322
R <sub>int</sub>	0.0335
Refined parameter	498
R1 [I > 2σ(I)]	0.0244
wR2 [all data]	0.0631
GooF	1.047
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.554/-0.422

**$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{SeEt})_2$  **2****Tab. B.2.: Kristalldaten für **2**

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{GeN}_2\text{Se}_2\text{Si}_4$
M	609.42
Crystal size [mm]	0.280 x 0.180 x 0.120
T [K]	180
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a [Å]	11.5141(9)
b [Å]	16.8669(13)
c [Å]	17.418(2)
$\alpha$ [°]	110.478(2)
$\beta$ [°]	105.954(2)
$\gamma$ [°]	103.169(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2842.9(5)
Z	4
Dcalc [gcm <sup>-3</sup> ]	1.424
$\mu(\text{MoK}\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	3.812
Transmissions	0.75/0.42
F(000)	1248
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16 -23 ≤ k ≤ 23 -23 ≤ l ≤ 24
$\Theta_{\text{max}}$ [°]	29.772
Reflections collected	47293
Independent reflections	16077
R <sub>int</sub>	0.0268
Refined parameter	479
R1 [I > 2σ(I)]	0.0319
wR2 [all data]	0.0746
GooF	1.012
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	1.334/-0.783

# [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Ge(TeEt)<sub>2</sub> **3**

Tab. B.3.: Kristalldaten für **3**

Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>46</sub> GeN <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
M	706.70
Crystal size [mm]	0.380 x 0.350 x 0.280
T [K]	100
Crystal system	monoklin
Space group	C2/c
a [Å]	15.8590(13)
b [Å]	11.8176(10)
c [Å]	17.133(2)
α [°]	90
β [°]	116.835(3)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2865.1(5)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.638
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	3.238
Transmissions	0.43/0.19
F(000)	1392
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 22 -17 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 25
Θ <sub>max</sub> [°]	32.137
Reflections collected	40554
Independent reflections	4986
R <sub>int</sub>	0.0364
Refined parameter	114
R1 [I > 2σ(I)]	0.0200
wR2 [all data]	0.0499
GooF	1.193
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.874/-0.732

**$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{SEt})_2$  4**

Tab. B.4.: Kristalldaten für 4

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{S}_2\text{Si}_4$
M	561.72
Crystal size [mm]	0.470 x 0.340 x 0.310
T [K]	100
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a [Å]	11.4921(7)
b [Å]	16.6988(11)
c [Å]	17.4088(17)
$\alpha$ [°]	109.4450(10)
$\beta$ [°]	106.088(2)
$\gamma$ [°]	103.1320(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2832.5(4)
Z	4
Dcalc [gcm <sup>-3</sup> ]	1.317
$\mu(\text{MoK}\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	1.224
Transmissions	0.75/0.68
F(000)	1176
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24
$\Theta_{\text{max}}$ [°]	29.657
Reflections collected	70315
Independent reflections	15838
Rint	0.0235
Refined parameter	479
R1 [I > 2σ(I)]	0.0169
wR2 [all data]	0.0438
GooF	1.103
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.799/-0.580



# [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn(SeEt)<sub>2</sub> **5**

Tab. B.5.: Kristalldaten für **5**

Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>46</sub> SnN <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
M	655.52
Crystal size [mm]	0.480 x 0.430 x 0.370
T [K]	180
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a [Å]	11.5476(11)
b [Å]	16.9603(16)
c [Å]	17.606(3)
α [°]	110.336(4)
β [°]	105.802(5)
γ [°]	102.533(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	2919.6(6)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.491
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	3.538
Transmissions	0.75/0.32
F(000)	1320
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15 -21 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 23
Θ <sub>max</sub> [°]	28.418
Reflections collected	60598
Independent reflections	14541
R <sub>int</sub>	0.0495
Refined parameter	479
R1 [I > 2σ(I)]	0.0305
wR2 [all data]	0.0776
GooF	1.044
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	1.940/-1.412

**$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{TeEt})_2$  **6****Tab. B.6.: Kristalldaten für **6**

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{Te}_2\text{Si}_4$
M	752.80
Crystal size [mm]	0.420 x 0.360 x 0.280
T [K]	200
Crystal system	monoklin
Space group	P21/c
a [Å]	16.4657(14)
b [Å]	16.9603(16)
c [Å]	16.8947(14)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.033(2)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3052.3(4)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.638
$\mu(\text{MoK}\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	2.873
Transmissions	0.75/0.40
F(000)	1464
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23 -15 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 24
$\Theta_{\text{max}}$ [°]	30.673
Reflections collected	58951
Independent reflections	9344
R <sub>int</sub>	0.0340
Refined parameter	234
R1 [I > 2σ(I)]	0.0305
wR2 [all data]	0.0800
GooF	1.111
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	2.281/-1.521

# Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge **7**

Tab. B.7.: Kristalldaten für **7**

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> GeN <sub>2</sub> Si
M	272.99
Crystal size [mm]	0.300 x 0.300 x 0.300
T [K]	100
Crystal system	monoklin
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a [Å]	12.9266(18)
b [Å]	6.3714(11)
c [Å]	18.087(2)
α [°]	90
β [°]	94.704(8)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1484.6(4)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.221
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	2.118
Transmissions	0.75/0.21
F(000)	576
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18 -6 ≤ k ≤ 6 -25 ≤ l ≤ 25
Θ <sub>max</sub> [°]	30.669
Reflections collected	13962
Independent reflections	3739
R <sub>int</sub>	0.0340
Refined parameter	135
R1 [I > 2σ(I)]	0.0802
wR2 [all data]	0.2562
GooF	1.092
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	1.355/-0.945

**[Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SEt)]<sub>2</sub> 8**Tab. B.8.: Kristalldaten für **8**

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
M	668.22
Crystal size [mm]	0.380 x 0.330 x 0.270
T [K]	180
Crystal system	monoklin
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a [Å]	11.9171(8)
b [Å]	17.7348(12)
c [Å]	17.6945(10)
α [°]	90
β [°]	109.874(4)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3517.0(4)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.262
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	1.915
Transmissions	0.75/0.56
F(000)	1416
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18 -26 ≤ k ≤ 26 -25 ≤ l ≤ 26
Θ <sub>max</sub> [°]	32.890
Reflections collected	81721
Independent reflections	13009
R <sub>int</sub>	0.0634
Refined parameter	325
R1 [I > 2σ(I)]	0.0594
wR2 [all data]	0.1467
GooF	1.035
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.779/-1.009

# [Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SeEt)]<sub>2</sub> **9**

Tab. B.9.: Kristalldaten für **9**

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
M	762.02
Crystal size [mm]	0.380 x 0.330 x 0.270
T [K]	180
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a [Å]	11.9600(7)
b [Å]	18.0926(11)
c [Å]	18.1839(11)
α [°]	113.426(3)
β [°]	90.896(3)
γ [°]	99.856(3)°
V [Å <sup>3</sup> ]	3541.88(40)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.428
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	1.915
Transmissions	0.75/0.56
F(000)	1416
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18 -26 ≤ k ≤ 26 -25 ≤ l ≤ 26
Θ <sub>max</sub> [°]	32.890
Reflections collected	81721
Independent reflections	13009
R <sub>int</sub>	0.0634
Refined parameter	325
R1 [I > 2σ(I)]	0.0594
wR2 [all data]	0.1467
GooF	1.035
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.779/-1.009

**Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SEt)<sub>2</sub> 10**Tab. B.10.: Kristalldaten für **10**

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> GeN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si
M	395.23
Crystal size [mm]	0.230 x 0.180 x 0.150
T [K]	100
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n
a [Å]	11.7422(4)
b [Å]	12.1799(4)
c [Å]	14.9598(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	105.1850(10)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2064.83(12)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.271
$\mu$ (MoK $\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	1.739
Transmissions	0.75/0.59
F(000)	840
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -22 ≤ l ≤ 21
$\Theta$ <sub>max</sub> [°]	32.135
Reflections collected	70543
Independent reflections	7162
R <sub>int</sub>	0.0225
Refined parameter	191
R1 [I > 2σ(I)]	0.0175
wR2 [all data]	0.0486
GooF	1.077
$\Delta\rho$ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	0.426/-0.248

# Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ge(SeEt)<sub>2</sub> **11**

Tab. B.11.: Kristalldaten für **11**

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> GeN <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Si
M	489.03
Crystal size [mm]	0.280 x 0.220 x 0.170
T [K]	100
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a [Å]	11.8560(15))
b [Å]	12.2706(16)
c [Å]	15.0579(19)
α [°]	90
β [°]	104.574(3)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2120.1(5)
Z	4
D <sub>calc</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.532
μ(MoKα [mm <sup>-1</sup> ])	4.930
Transmissions	0.75/0.37
F(000)	984
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -21 ≤ l ≤ 14
Θ <sub>max</sub> [°]	30.758
Reflections collected	29485
Independent reflections	6538
R <sub>int</sub>	0.0310
Refined parameter	191
R1 [I > 2σ(I)]	0.0310
wR2 [all data]	0.0758
GooF	1.036
Δρ <sub>final</sub> (max/min) [eÅ <sup>3</sup> ]	1.072/-1.260





## C. Mössbauer-Parameter

Tab. C.1.: Mössbauer-Parameter für BiFeO<sub>3</sub> bei 300K, 80K und 4.3 K

300K	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon/E_Q$ (mm/s)	A (%)
BiFeO <sub>3</sub>	$49.57 \pm 0.06$	$0.39 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	$79.4 \pm 0.1$
BiFeO <sub>3</sub> sp.	—	$0.42 \pm 0.05$	$0.61 \pm 0.16$	$12.8 \pm 0.9$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> I	—	$0.22 \pm 0.04$	$0.87 \pm 0.06$	$4.3 \pm 0.1$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> II	—	$0.35 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.10$	$3.5 \pm 0.2$
80K	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon/E_Q$ (mm/s)	A (%)
BiFeO <sub>3</sub>	$54.07 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$86.0 \pm 0.6$
BiFeO <sub>3</sub> sp.	—	$0.18 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.01$	$5.2 \pm 0.1$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> I	$44.15 \pm 0.05$	$0.32 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	$4.7 \pm 0.1$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> II	$47.65 \pm 0.05$	$0.44 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.02$	$4.7 \pm 0.2$
4.3K	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon/E_Q$ (mm/s)	A (%)
BiFeO <sub>3</sub>	$54.12 \pm 0.19$	$0.50 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$86.6 \pm 1.1$
BiFeO <sub>3</sub> sp.	—	$0.21 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.10$	$3.8 \pm 0.4$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> I	$46.48 \pm 0.22$	$0.34 \pm 0.03$	0.12 (fest)	$4.8 \pm 0.6$
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> II	$49.91 \pm 0.25$	$0.45 \pm 0.03$	0.31 (fest)	$4.8 \pm 0.6$



---

## D. Publikationen

- [1] G. Bendt, S. Schulz, J. Spielmann, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Reactivity of ( $\beta$ -Diketiminato)-zinc Hydride toward Lewis Bases, Heterocumulenes and Cyclohexene Oxide*, Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 23, 3725-3731.
- [2] S. Schulz, G. Bendt, W. Assenmacher, D. Sager, G. Bacher, *Low-Temperature MOCVD of Crystalline  $Ga_2O_3$ -Nanowires using  $^tBu_3Ga$* , Chem. Vap. Deposition **2013**, 19, 347354.
- [3] G. Bendt, S. Schulz, S. Zastrow, K. Nielsch, *Single-Source Precursor-Based Deposition of  $Sb_2Te_3$ -Films by MOCVD*, Chem. Vap. Deposition **2013**, 19, 235241.
- [4] G. Bendt, S. Zastrow, K. Nielsch, M. Partha Sarathi, J. Sanchez-Barriga, O. Rader, S. Schulz, *Deposition of topological insulator  $Sb_2Te_3$  films by an MOCVD process*, J. Mater. Chem. A **2014**, 2, 8215-8222.
- [5] G. Bendt, J. Sonntag, A. Lorke, W. Assenmacher, U Hagemann, S Schulz, *Van der Waals epitaxial MOCVD-growth of  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  ( $0 < x < 1$ ) films*, Semicond. Sci. Technol. **2015**, 30, 085021.
- [6] G. Bendt, S. Lapsien, P. Steiniger, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Oxidative Addition of Diethylchalcogenanes to Lappert's Germylene and Stannylene*, Z. anorg. allg. Chem. **2015**, 641, 797-802.
- [7] P. Steiniger, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Germane vs. digermane formation*, Chem. Commun. **2014**, 50, 15461-15463.
- [8] C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Te-Te and Te-C bond cleavage reactions using a monovalent gallanediyl*, Dalton Trans. **2015**, 44, 153-5159.
- [9] G. Bendt, A. Weber, S. Heimann, W. Assenmacher, O. Prymak, S. Schulz, *Wet-chemical synthesis of different bismuth telluride nanoparticles using metal organic precursors - single source vs. dual source approach* Dalton Trans. **2015**, 44, 14272-14280.
- [10] R. Streubel, G. Bendt B. Gökce, *Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by*

*high speed pulsed laser ablation in liquids*, Nanotechnology **2016**, 27, 205602.

[11] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Off the Beaten Track - A Hitchhiker's Guide to Beryllium Chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, 55, 10562-10578.; D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Auf neuen Pfaden - per Anhalter durch die Berylliumchemie* Angew. Chem. **2016**, 128, 10718.

[12] G. Bendt, R. Schiwon, S. Salamon, J. Landers, U. Hagemann, C. Limberg, H. Wende, S. Schulz, *Molecular Design for Tailoring a Single Source Precursor for Bismuth Ferrite*, Inorg. Chem. **2016**, 55, 7542-7549.

[13] M. Rusek, G. Bendt, C. Wölper, S. Schulz, *Alternative Precursors for the Synthesis of Binary  $Sb_2E_3$  and  $Bi_2E_3$  ( $E = S, Se, Te$ ) Nanoparticles by the Hot Injection Method*, Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 22, 3673-3679.

[14] M. Loor, G. Bendt, U. Hagemann, C. Wölper, W. Assenmacher, S. Schulz, *Synthesis of  $Bi_2Te_3$  and  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  nanoparticles using the novel IL  $[C_4mim]_3[Bi_3I_{12}]$* , Dalton Trans. **2016**, 45, 15326-15335.

[15] M. Loor, G. Bendt, J. Schaumann, U. Hagemann, M. Heidelmann, C. Wölper, S. Schulz., *Synthesis of  $Sb_2Se_3$  and  $Bi_2Se_3$ -Nanoparticles in Ionic Liquids at Low Temperatures and Solid State Structure of  $[C_4C_1Im]_3[BiCl_6]$* , Z. Allg. Anorg. Chem. 2016, zur Veröffentlichung angenommen.

[16] K. Chakrapani, G. Bendt, H. Hajiyani, I. Schwarzrock, T. Lunkenbein, S. Salamon, H. Wende, R. Schlögl, R. Pentcheva, M. Behrens, S. Schulz, *Role of Composition and Size of Cobalt Ferrite Nanocrystals in the Oxygen Evolution Reaction*, in Vorbereitung.

[17] M. Rusek, G. Bendt, S. Schulz, *Bismuth Amides as promising ALD Precursors for  $Bi_2Te_3$ -Films*, in Vorbereitung.

[18] M. Rusek, G. Bendt, C. Wölper, S. Schulz, *Intramolecular-stabilized Group 14 Alkoxides - Promising Precursors for the Synthesis of Group 14-Chalcogenide Nanoparticles by Hot-Injection Method*, in Vorbereitung.

---

## E. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die Anteil an der Entstehung dieser Arbeit haben.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die interessante Aufgabenstellung, der umfangreichen Betreuung und der gewährten Freiheiten.

Herrn Prof. Dr. Volker Buck danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Wilfried Assenmacher (Universität Bonn) und Dr. Thomas Lunkenbein (FHI Berlin) möchte ich für die TEM-Aufnahmen und ihre Auswertung danken.

Herrn Smail Boukercha danke ich für die hochauflösenden ESEM-Aufnahmen der Nano-drähte und Schichtoberflächen.

Bei Dr. Kalapu Chakrapani (AK Behrens) möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung der Spinell-Nanopartikel bedanken. Mein Dank gilt auch M.Sc. Soma Salamon (AK Wende) für die Durchführung und Auswertung der Magnetometrie- und Mössbauer-Messungen, Dipl.-Ing. Daniel Sager und M. Sc. Oliver Pfingsten (AK Bacher) für die Durchführung der Photolumineszenz-Messungen, Dr. Ulrich Hagemann (ICAN) für die durchgeführten XPS-Messungen sowie Prof. Dr. Oliver Rader, Dr. Jaime Sánchez-Barriga und M. Sc. Partha Sarathi Mandal vom Helmholtz-Zentrum Berlin für die Durchführung und Auswertung der ARPES-Messung am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin.

Besonderer Dank gilt Joana Tewes für die zahllosen Partikelsynthesen und M. Sc. Kevin Kaiser für das mühevollen Korrekturlesen dieser Arbeit.



---

## **F. Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.